目　　录

第四章 能斯脱热定理

第五章 气体分子运动论

第一章 基本概念和热力学第一定律

经典热力学摒弃了详尽的图象，因而，对热传递的能量理论只作出一般性的叙述．它局限于平衡态和十分缓慢地发生的过程．在热力学中不出现具有时间量纲的量；时间至多是通过“以前”和“以后”的概念而潜入的．所以，在迅速发生的过程中，只谈到始态和终态。在热力学中不作有关热的本性的考虑．只在气体分子运动论中才首次论述这一问题．

§1. 热力学变量

定义：热力学变量是表征系统的可测(量)的宏观量．

例：压强 p，体积 V，表面张力 σ，表面积 A，应力张量 S_{ik}，应变张量 l_{ik}，磁化强度 M，磁场强度 H，浓度 c，摩尔数 n．

§2. 温度的概念

必须首先定义系统的温度 t．实验表明，若系统是闭合的，则在系统内部发生热交换，直至达到热稳定态：这样的态称为热平衡[①]．通过导热性连接物的热交换，能在两系统间建立热平衡．因此，我们可以说，若两系统(彼此)处于热平衡，则它们具有相同的温度．

一个处于热平衡的系统少一个自由度[A-1]．[②]存在一个如下

① 此处按德文原本译出。英译本为 thermodynamic equilibrium，不妥。——中译者注

② 评注[A-1]——[A-13]见附录。

的关系[A-2]

$$f(x_1, x_2, x_3, \cdots, x_n, y_1, y_2, y_3, \cdots, y_n) = \text{常数},$$

式中 x_i 和 y_i 为表征系统的热力学变量. 在单相系的最简单的情况中，上述关系为

$$f(p, V) = \text{常数}.$$

若上关系式中的一个变量保持固定，则另一变量是温度的一个任意量度. 例如，这种量度之一是一定量的物质在定压时的体积. 由于体积随温度的变化对不同物质来说是不同的，所以不能用定压时的体积绝对地定义温度. 只有根据热力学第二定律才能给出温标的严格的热力学定义. 然而，我们的初步定义总能确定一个温度比另一温度高还是低：正常物质因升高温度而膨胀. 也存在反常物质(例如 0°C 至 4°C 间的水)，但利用下述实验能识别它们. 使一种物质的具有不同温度的两个样品 A 和 B 作热接触. 在其后的热交换中样品分别经受体积变化 ΔV_A 和 ΔV_B. 对于正常物质，我们总有 $\Delta V_A \Delta V_B < 0$，但对于反常物质，能够这样来选择初始条件，以使 $\Delta V_A \Delta V_B > 0$. 稳态热传导(参考 §3) 提供了断定两个温度哪一个较高的另一可能性. 用这种方法我们获得一个单调的温标；即，若 $t_1 > t_2$，并通过一个单调的变换 $t' = f(t)$ 引入一个新温标，则对于此新温标也有 $t_1' > t_2'$[A-3].

§3. 热量

我们从实验中发现，一种物质的两相间存在着平衡：

$$\text{液态} \rightleftharpoons \text{气态},$$

$$\text{液态} \rightleftharpoons \text{固态},$$

$$\text{固态} \rightleftharpoons \text{气态}.$$

为了改变两相间的平衡，必须加入或取出热量；这种热称为转变热(例如，汽化热或熔解热). 在此变化中温度和压强保持恒定. 我们

能够用转变热来定义热量(在恒温时).

定义：n 克某种物质相变所需要的热量是 1 克该种物质相变所需热量的 n 倍.（转变热正比于物质的量.）

由于转变热是在恒温下加入或释放的，所以这一定义与温标的确定无关.

为了在不同的温度下比较热量，我们利用如下型式的稳态热传导过程：用导热体将温度为 t_1 和 $t_2(t_1>t_2)$ 的两个热库连接起来.

定义：热库 1 释放的热量 Q_1 等于热库 2 吸收的热量 Q_2.

量 Q_1 和 Q_2 也可以是转变热，如此，则许可与恒温下定义的热量直接比较. 温标的单调变换并不改变这一定义.

从历史上看，热量是用混合法定义的. 我们将质量分别为 m_1 和 m_2，温度为 t_1 和 $t_2(t_1<t_2)$ 的同一种物质的两份混合，而得到质量为 m_1+m_2，温度为 t_3 的混合物. 使吸收的热量等于释放的热量，我们得到

$$Q=cm_1(t_3-t_1)=cm_2(t_2-t_3),$$

式中 c 为该物质的比热. 由此得出

$$t_3=\frac{m_1t_1+m_2t_2}{m_1+m_2}.$$

这个公式在温标的允许变换下不是不变的. 同理，t_3 之值也取决于混合时 p 或 V 哪个量保持恒定. 上述公式只对足够小的温差才是正确的. 我们若令 $t_3=t_1+\mathrm{d}t$ 和 $t_2=t_1+\mathrm{d}t_1$，则得到

$$c(m_1+m_2)\mathrm{d}t=cm_2\mathrm{d}t_1$$

或

$$\mathrm{d}t=\frac{m_2}{m_1+m_2}\mathrm{d}t_1.$$

由于 c 一般与温度 t 相关，所以热量的精确定义应为

$$Q = m\int_0^t c(t)\mathrm{d}t = m\int_0^{t'} c'(t')\mathrm{d}t'.$$

然而，热量的这一定义是很不方便的．由于我们已经定义了热量，从而我们能够以下述方式将 c 定义为比热：

$$\delta Q = mc\mathrm{d}t = mc'\mathrm{d}t'.$$

当然，比热 c 取决于温标的定义．

§4. 热力学第一定律

热力学第一定律给出热量与共它形式的能量之间的关系．我们将机械功定义为系统所作的功．总能够将它归结为重物的升、降．例：

(a) 若一单相系用变量 p 和 V(压强和体积)表征，则该系统在态变化时所作的功为

$$\delta W = p\mathrm{d}V.$$

(b) 对于用表面张力 σ 和表面积 A 表征的系统，该系统在态变化时所作的功为

$$\delta W = -\sigma\mathrm{d}A.$$

(c) 类似地，若一系统用磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 和磁场强度 $\boldsymbol{H}$ 表征，则该系统在态变化时所作的功为

$$\delta W = \boldsymbol{M}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{H}.$$

若系统在态有正变化(即热力学变量的正变化)时作功，则认为机械功是正的．量 p, σ 和 $\boldsymbol{M}$ 称为强度量(y_i)，因为它们在机械功的表达式中以因数的形式出现．量 V, A 和 $\boldsymbol{H}$ 称为广延量(x_i)，因为它们以微分的形式出现．一般地，机械功能够表示为[A-2]

$$\delta W = \sum_{k=1}^{n-1} y_k(x_1, x_2, \cdots, x_n)\mathrm{d}x_k$$

或

$$\delta W=\sum_{k=1}^{n}y_k(x_1,x_2,\cdots,x_n)\mathrm{d}x_k,\quad y_n=0.$$

在反抗外力而不发生机械位移时，系统可能吸收或释放热量. 若系统吸热，则我们认为 δQ 为正.

热和功的差异并不总是能够唯一地确定. 人们假设存在着热和功二者能彼此严格区别的、包含理想过程的一些情况.①

热力学第一定律: 若使一个系统从状态 1 到达状态 2，则加给系统的热量和对系统所作的功之和与从态 1 至态 2 的路径无关. 即

$$J\sum_{(1\to2)}\delta Q-\sum_{(1\to2)}\delta W=f(1,2),$$

式中 J 为热功当量，它取决于单位制. (在厘米·克·秒单位制中，$J=4.186\times10^7$ 尔格/卡.)②此后，将总是用机械功的单位来量度热量，③所以 J 可以略去. 于是，我们可以写成

$$\sum_{(1\to2)}\delta Q-\sum_{(1\to2)}\delta W=f(1,2).$$

选取一个任意态 o 作为始态，我们能够定义态 n 的内能 E_n 为

$$\sum_{(o\to n)}\delta Q-\sum_{(o\to n)}\delta W=E_n.$$

因为始态是任意选取的，所以确定内能时有一任意相加常数.

于是热力学第一定律现在可以写成如下形式:

$$E_2-E_1=\sum_{(1\to2)}\delta Q-\sum_{(1\to2)}\delta W.$$

① 德文原本为: 人们假设存在着热和功二者能严格区别的一些情况。它们称为理想过程，在这些过程中，一切都可归结为机械功和热量。——中译者注

② 英译者注: 在德文版中，此值误为 4.136×10^7 尔格/卡。

③ 英译本为"热能"。——中译者注

利用内能 E_n, 我们能将热力学第一定律更扼要地表述为: E_n 是态函数(即, 它是与路径无关的). 对于循环过程 (相同的始态和终态)我们有

$$\sum_{(1\to 1)} \delta Q - \sum_{(1\to 1)} \delta W = 0.$$

这一方程表明, 在循环过程中热量只能转变为功, 反之亦然. 这等效于如下的论断: 不存在凭空产生热量或作功的循环机, 而这是建造第一类永动机不可能性的一种表述.

§5. 热力学的态变化

人们一方面区分了(态的)准静的(缓慢发生的)态变化与迅速发生的态变化, 另一方面区分了(态的)等温的、等能的和绝热的态变化.

a. 准静态变化

不仅态变化的结果是可逆的, 而且每一个别阶段亦然.

例: 体积 V_1 的气体被无限缓慢地压缩到体积 V_0. 气体和容器都放在一无限大的热库中, 使得其温度保持恒定 (等温的态变化). 除对系统作功外, 没有发生其他变化。这一过程同样能够反向地发生, 即气体由 V_0 无限缓慢地膨胀至 V_1.

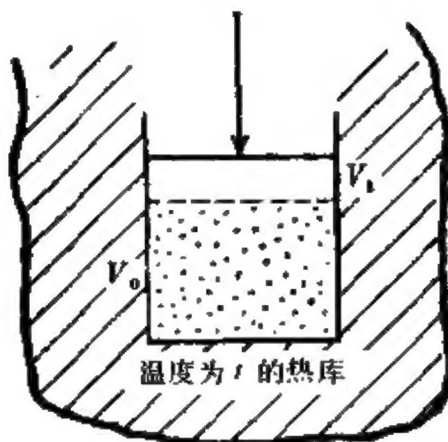


图 5.1

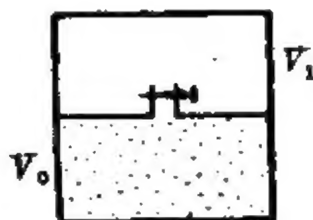


图 5.2

b. **迅速发生的态变化**

只当系统相对其周围是闭合的，这些态变化才是可控制的。

例：让容纳在容积 V_0 中的气体流入一抽空的容积 V_1，以使 V_0 与 V_1 两容积内都充满气体。这一过程非常迅速地发生，并且是不可逆的。

1. 等温的态变化：在态变化的过程中，温度 t 是恒量

$$(\mathrm{d}t=0).$$

2. 等能的态变化：在态变化的过程中，内能 E 保持恒定；即，完全闭合系的态变化是等能的（$\mathrm{d}E=0$）。

3. 绝热的态变化：在态变化的过程中，未加入或取出热量；即，以绝热壁（不导热的壁）将系统隔离（$\delta Q=0$）。

应该注意，$\mathrm{d}E=\delta Q-\delta W$ 和 $\delta W=\sum\limits_k y_k \mathrm{d}x_k$ 两式只对缓慢的态变化才是完全确切的。

§6. 热力学第一定律的数学表述

为了使表达式 $\sum\limits_k y_k(x_1, x_2, \cdots, x_n)\mathrm{d}x_k$ 是函数 $f(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ 的恰当微分 $\mathrm{d}f$，下列条件必须成立

$$\frac{\partial y_k}{\partial x_i}=\frac{\partial y_i}{\partial x_k} \qquad (i, k=1, 2, \cdots, n).$$

这些条件是从下列关系式导出的：

$$\frac{\partial f}{\partial x_k}=y_k \text{ 和 } \frac{\partial y_k}{\partial x_i}=\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_k}=\frac{\partial^2 f}{\partial x_k \partial x_i}=\frac{\partial y_i}{\partial x_k}.$$

另一方面，斯托克斯定理表明

$$\int \sum_{i>k}\left(\frac{\partial y_i}{\partial x_k}-\frac{\partial y_k}{\partial x_i}\right)\mathrm{d}x_i \times \mathrm{d}x_k=\oint \sum_k y_k \mathrm{d}x_k.$$

若满足上面所要求的条件，则

$$\oint \sum_k y_k \mathrm{d}x_k = 0.$$

这意味着积分$\int_1^2 \sum_k y_k \mathrm{d}x_k$与路径无关. 所以存在一个任意相加常数的函数$f(x_1, x_2, \cdots, x_n)$, 而且其恰当微分为表达式

$$\mathrm{d}f = \sum_k y_k x \mathrm{d}_k.$$

所要求的条件也是充分的.

普法夫(Pfaff)曾证明: 微分形式$\sum_k y_k \mathrm{d}x_k$总能变换为范式$\sum_{\nu=1}^{m} X_{2\nu} \mathrm{d}X_{2\nu-1} + k\mathrm{d}X_{2m+1}$, 其中 $2m \leqslant n$(n 为偶数) 或 $2m+1 \leqslant n$(n 为奇数). 若变量的数目 n 为偶数, 则 $\mathrm{d}X_{2m+1}$ 项消失($k=0$). 若 $2m < n$(n 为偶数)或若 $2m+1 < n$(n 为奇数), 则系统是简并的。若我们有只具两个变量的微分形式 $\delta h = y_1 \mathrm{d}x_1 + y_2 \mathrm{d}x_2$, 并且($a$)若 δh 为一恰当微分, 则其范式为

$$\delta h = \mathrm{d}X;$$

(b)若 δh 不是恰当微分, 则我们得到

$$\delta h = y_1 \mathrm{d}x_1 + y_2 \mathrm{d}x_2 = X_2 \mathrm{d}X_1 \text{ 或 } \frac{\delta h}{X_2} = \frac{y_1 \mathrm{d}x_1 + y_2 \mathrm{d}x_2}{X_2} = \mathrm{d}X_1.$$

于是, $\delta h / X_2 = \mathrm{d}X_1$ 为一恰当微分, 这意味着 $1/X_2$ 为一积分因数. 所以, 对于只有两个变量的微分形式, 总存在一个积分因数.

一般地, δQ 和 δW 不是恰当微分. 另一方面, 根据热力学第一定律, $\delta Q - \delta W = \mathrm{d}E$(内能的微分)为一恰当微分. 也就是说 E_n 为一态函数. 根据热力学第一定律, 能将对热力学系统的所有作用归结为升、降重物以及加入和取出热量.

§7. 热力学第一定律的应用

a. 理想气体的定义

理想气体由以下三个性质来定义:

1. 内能$E(V, t)$是与体积V无关的;即,

$$E(V, t)=E(t) \quad 或 \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_t=0.$$

2. 等温线为

$$pV=常数(玻意耳-马略特定律). \tag{7.1}$$

3. 采用适当的温标,则有

$$V_t=V_0(1+\alpha t), \tag{7.2}$$

式中α对所有理想气体都是相同的. 所以,藉助于理想气体,能够引入一个新温标. 然而它只被确定到不超过一个线性变换的范围内. 下文我们将假定,已经引入这样一种气体温标,例如摄氏温标($\alpha=1/273°$). 将2和3两种性质结合起来,我们得到[A-4]:

3′. $pV=p_0V_0f(t)$, 式中$f(t)$对所有气体都是相同的函数: $f(t)=1+\alpha t$. 若我们令$1/\alpha+t=T$(称为"绝对温度"), 则[7.2]式简化为$V_t=V_0\alpha T$,并且我们得到

$$p_tV_t=p_0V_0\alpha T. \tag{7.3}$$

引入下列各量是有用的:

密度: $\rho=\frac{质量}{体积}$,

摩尔数: $n=\frac{质量}{1摩尔质量}$,

摩尔体积: $v=\frac{1摩尔质量}{密度}$.

因为$p_0V_0\alpha$与温度, 压强和体积都无关, 而只与物质的量有关,所以我们可令$p_0V_0\alpha=Rn$;并因$V_t=nv$,于是我们得到

$$p_tV_t=p_tnv=p_0V_0\alpha T=RnT, \tag{7.4}$$

或

$$pv=RT(每摩尔). \tag{7.5}$$

R与理想气体的本性无关,在厘米·克·秒单位中,$R=8.31\times10^7$尔

格/度. 上面的公式等效于阿伏伽德罗定律, 该定律说: 在相同的压强和温度时, 所有气体的摩尔体积相等. 在历史上, 这一定律导致原子和分子间的区别.

我们不能说一种气体必须稀化到什么程度才算理想气体. 然而, 利用焦耳的自由膨胀实验, 我们能够确定该气体是否理想气体. 让气体流入真空, 并测定该过程始, 末的温度. 为了避免与周围有能量交换, 整个系统必须完全隔离: $E=E_0$. 若 $T_1=T_0$, 则必定有 $(\partial E/\partial V)_T=0$; 即该气体为理想气体.

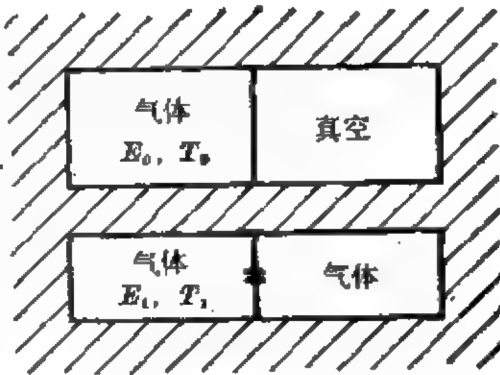


图 7.1

b. **比热**①

I. 任意单相系 按照 § 3, 比热由下式计算[A-5]

$$c=\frac{\delta Q}{dt}.$$

根据 p 或 V 何者保持恒定, 我们来区分 c_p 和 c_V, 即, 分别为定压比热和定体比热. 由热力学第一定律得出

$$c_V=\frac{(\delta Q)_V}{dT}=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \qquad [7.6]$$

和

$$c_p=\frac{(\delta Q)_p}{dT}=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p+p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \qquad [7.7]$$

若将表达式

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

代入[7.7]式, 我们得到

① 本节中所谓"比热"实为热容, 并参阅英译本编者评注[A-5]. ——中译者注

$$c_p - c_V = \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

藉助于热力学第二定律能将这一公式简化. 若已给定 $E(p, T)$ 和 $V(p, T)$ 则

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p dT,$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT,$$

和

$$\begin{aligned}\delta Q &= dE + p dV \\ &= \left[\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]dp + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dT,\end{aligned}$$

最后一式给出如下公式

$$\delta Q = c_p dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]dp. \qquad [7.8]$$

2. 理想气体. 因为对于理想气体有 $(\partial E/\partial V)_T = 0$, 由此得出

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{dE}{dT} = c_V,$$

并且因为 $pV = RnT$, 于是得到

$$c_p - c_V = p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = p\frac{Rn}{p} = nR.$$

对于每摩尔, 则有①

$$c_p - c_V = R.$$

而 c_p 能由实验很好地测定, 并且根据声速则能确定 $\kappa = c_p/c_V$②. 从这些数值我们求得

$$R = 1.985 \text{ 卡/度} \sim 2 \text{ 卡/度},$$

① 下式中的 c_p 和 c_V 分别为定压摩尔热容和定体摩尔热容。——中译者注

② 参见 12 页。

将这一结果与上文给出的R结合起来，定出热功当量为

$$J=4.19\times10^7\ \text{尔格/卡}^{①}.$$

因为理想气体等温的态变化($\mathrm{d}T=0$)也是等能的($\mathrm{d}E=0$)，于是我们有

$$\Delta Q=Q_2-Q_1=\int_1^2 p\mathrm{d}V=\int_1^2 RT\frac{\mathrm{d}V}{V}=RT\ln\frac{V_2}{V_1}.$$

关于理想气体绝热的态变化($\delta Q=0$)，我们有

$$\mathrm{d}E+p\mathrm{d}V=c_V\mathrm{d}T+p\mathrm{d}V=0\ \text{或}\ \mathrm{d}T=-\frac{p\mathrm{d}V}{c_V}.$$

由 $pV=RT$ 导出

$$p\mathrm{d}V+V\mathrm{d}p=R\mathrm{d}T=-\frac{R}{c_V}p\mathrm{d}V$$

或

$$p\mathrm{d}V\left(1+\frac{R}{c_V}\right)+V\mathrm{d}p=0,$$

也可写成

$$\varkappa\frac{\mathrm{d}V}{V}=-\frac{\mathrm{d}p}{p}. \qquad [7.9]$$

该微分方程的解为

$$pV^{\varkappa}=\text{常数}$$

(理想气体的绝热状态方程).

因为声音在气体中的传播是由气体的绝热压缩和绝热膨胀所形成，所以在声速中出现$\varkappa$. 声速的表达式为

$$u^2=\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\rho}\right)_{\text{绝热}}=-\frac{v^2}{M}\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}v}\right)_{\text{绝热}}.$$

从上式和绝热状态方程，我们得到

$$u^2=\frac{p}{\rho}\varkappa=\varkappa\frac{R}{M}T,$$

---

① 英译者注：在德文版中，此值误为 4.15×10^7 尔格/卡。

(M=摩尔重量[1], u=声速).

从 $pV^{\varkappa}$=常数能导出下列公式:

$$p^{\frac{c_V}{R}}V^{\frac{c_p}{R}}=\text{常数},\quad \frac{1}{p}T^{\frac{c_p}{R}}=\text{常数},\quad T^{\frac{c_V}{R}}V=\text{常数},$$

以及

$$\varkappa p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\text{绝热}}+V=0,$$

最后一式也可从[7.9]式导出.

c. 两相平衡

缩写: g=气态, l=液态.

我们由实验知道, 沿平衡曲线 $p=p(T)$, 两相能以任意相对量共存. 平衡时, $p=p_g=p_l$ 及 $T=T_g=T_l$.

根据热力学第一定律, 转变热(汽化热)之值由下式给出

$$\lambda=\Delta Q=(E_g-E_l)+p(V_g-V_l),$$

式中第一项为气、液两相的能量差, 而第二项为汽化时所作的功

转变热沿汽化曲线[2] $p(T)$ 的改变量 $d\lambda$ 为

$$\mathrm{d}\lambda=(\mathrm{d}E+p\mathrm{d}V)_g-(\mathrm{d}E+p\mathrm{d}V)_l+(V_g-V_l)\mathrm{d}p.$$

另一方面, 我们可将沿汽化曲线加入的热量写成[3]

$$\delta Q=\bar{c}\mathrm{d}T.$$

若将此式代入[7.8]式, 则得到

$$\bar{c}=c_p+\left[\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T+p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$$

以及

$$\mathrm{d}\lambda=(\bar{c}_g-\bar{c}_l)\mathrm{d}T+(V_g-V_l)\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\mathrm{d}T$$

---

① molar weight——中译者注

② 德文原本中为蒸汽压曲线(以下同此)。——中译者注

③ 以下各式中的 $\bar{c}$ 为两相平衡热容。——中译者注

或

$$\frac{d\lambda}{dT}=(\bar{c}_g-\bar{c}_l)+(V_g-V_l)\ \frac{dp}{dT}.$$

在熔化的情况中，我们得到形式上相同的关系。

第二章　热力学第二定律

热力学第二定律区别了热量和其他形式的能量. 它指出了时间的方向，并显示了热量是无序形式的能量.

§8. 热力学第二定律的表述

a. 克劳修斯表述

不存在这样的装置，当它完成一个循环时，能使热量从具有某一温度的热库传递至较高温度的热库，而无补偿变化(即，除非同时对它作了机械功，或以某种方法从周围供给它能量).

克劳修斯表述中所考虑的过程的逆过程则是可能的. 导热连接的存在证明了这一点. 克劳修斯说：热传导是一种不可逆过程.

"不可逆"一词能用上面的表述或如下的陈述来定义：若不作功或不发生其他变化(即，无补偿)就不能从终态达到始态，则这样的过程称为不可逆的.

准静(态)过程总是可逆的.

b. 汤姆孙表述

不存在这样的装置，当它完成一个循环时，能从一个物体取出热量，并转换为功，除非发生其他变化(至少在其他物体中).

如内摩擦所表明的，这一过程的逆过程却是可能的. 汤姆孙说：内摩擦是一种不可逆过程. 这一表述表明：不存在能将热转换为功而无补偿变化的装置；即，不存在第二类永动机.

§9. 热力学第二定律的定量预示

a. 卡诺循环

卡诺循环是一种准静的(无限缓慢的)过程. 它由两个绝热过程($\delta Q=0$)和两个等温过程($dt=0$)所构成. 因为准静(态)过程是可逆的, 所以卡诺循环也是可逆的.

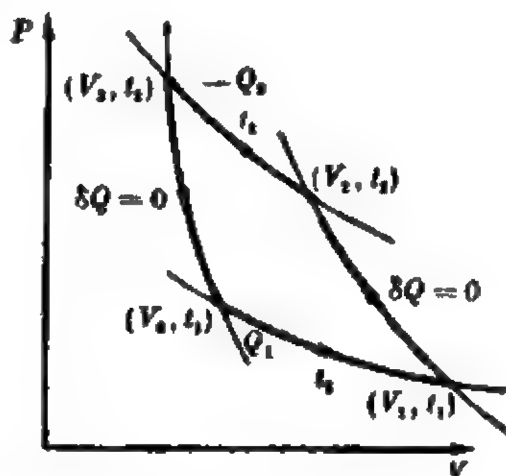


图 9.1

等温线是这样的一些曲线, 沿着这些曲线温度是恒定的. 它们是从等温的态变化得到的. 绝热线是从绝热的态变化得到的. 沿着绝热线既不加入热量也不取出热量; 所以, $\delta Q=0$.

卡诺循环进行如下: 我们通过等温的态变化(即, 沿等温线 t_1)使给定的物质从态(V_0, t_1) 到达态(V_1, t_1), 在这个过程中加入了热量 Q_1. 然后通过绝热的态变化(沿绝热曲线)使物质到达态(V_2, t_2). 接着, 沿等温线 t_2 进行直至到达态(V_3, t_2), 在此过程中取出热量 Q_2. 再从这个态通过绝热的态变化而回到始态 (V_0, t_1). 在所有这四个状态变化过程中都作了功. 根据热力学第一定律, 应有

$$Q_1-Q_2=W_1+W_2+W_3+W_4=W.$$

我们区别下述两种情况:

1. $Q_1>Q_2$: 加入的热量大于取出的热量, 系统藉此作功. 在

循环中，热量因之转换为功．在此过程中热量 Q_2 从 t_1 降至 $t_2$①；即，热量从高温热库传递至低温热库②．

2. $Q_1<Q_2$：取出的热量大于加入的热量，这是由于外界对系统作功所致．在循环中，功因之转换为热量，在此过程中，热量 Q_1 从 t_1 升至 t_2，即，热量从低温热库传递至高温热库．（见图．）③

我们能作出如下的论断：

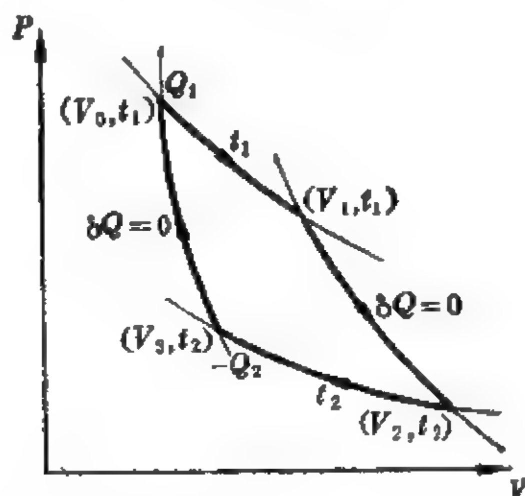
$$Q_1/Q_2=f(t_1, t_2);$$

即，Q_1/Q_2 与物质的本性无关．若此论断不成立，那么我们就能利用两个卡诺循环构成一个第二类永动机．我们用物质 I 进行一个卡诺循环，并用物质 I' 以相反方向进行另一相同的卡诺循环，因而 $Q_1=Q_1'$；即，并未从温度 t_1 的热库中取出热量，因为 I' 送还了 I 所取出的热量．若 $Q_2<Q_2'$，则 I' 从温度为 t_2 的热库中取出的热量大于 I 送还给热库的热量．

根据热力学第一定律，此热量差将被转换为功．所以，将从温度为 t_2 的热库取得热量，并转换为功而无补偿变化，这正是热力

① 原文如此。——中译者注

② $Q_1>Q_2$ 的情况可参见下图。——中译者注



③ 指图 9.1 而言。——中译者注

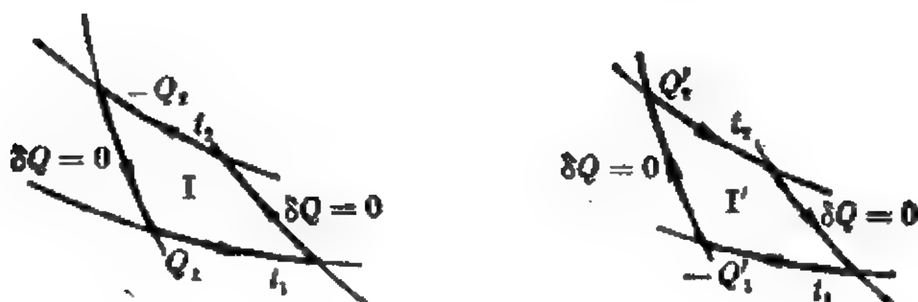


图 9.2

学第二定律所禁戒的．如果 $Q_2>Q'_2$，那么，我们使两个过程都反转，则得到与上面相同的情况．因此，由于热力学第二定律，必有

$$Q_2=Q'_2$$

或

$$\frac{Q'_1}{Q'_2}=\frac{Q_1}{Q_2}=f(t_1,t_2). \qquad [9.1]$$

若热力学第二定律不成立，即，若热传导是可逆的，则能够由热量获得功而无补偿变化．因为只能无补偿变化地使功转换为热量，而且热量只能无补偿变化地从高温传导至低温，所以这是实际过程发生的从优方向．我们现在也能确定 t_1 和 t_2 两个温度哪一个较高，即，较高的温度是：热量可由该温度流向另一温度而无补偿变化[A-3]．因为，根据 §4，加入的热量被取为正值，从而得到

$$Q_1<Q_2, \qquad t_1<t_2.$$

因为

$$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{Q_1}{Q_0}\frac{Q_0}{Q_2}=\frac{Q_1/Q_0}{Q_2/Q_0}=\frac{f(t_1,t_0)}{f(t_2,t_0)}=\frac{\varphi(t_1)}{\varphi(t_2)},$$

从而[9.1]式给出的关系能被引伸为

$$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{\varphi(t_1)}{\varphi(t_2)}. \qquad [9.2]$$

现在我们定义

$$\varphi(t)=\text{常数}\times T$$

为**热力学温标**，因而能将[9.2]式写成

$$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{T_1}{T_2}$$

或

$$\frac{Q_1}{T_1}=\frac{Q_2}{T_2}. \qquad [9.3]$$

通过这一方程，温度被定义到不超过一个常数因数；现在已规定了零点．热力学第二定律还表明：温度T取正值[A-6]．我们也定义了一个温度是另一温度的二倍的意义．

b．任意准静(态)过程

一任意准静(态)循环过程能藉助于辅助的卡诺循环（在极限情况下为无限多个）归结为单一热库的变化．首先，我们只分解为有限个温度为T_k的个别过程，在这些过程中加入了热量$\delta Q_k(k=1, 2, \cdots, Z)$．藉助于卡诺循环，从温度$T_0$的单一热库取出热量$\delta Q_{0k}$．对于所有的$k$，我们有

$$\frac{\delta Q_k}{T_k}=\frac{\delta Q_{0k}}{T_0}.$$

于是，对于这一循环我们得到

$$\sum_k\frac{\delta Q_k}{T_k}=\sum_k\frac{\delta Q_{0k}}{T_0}=\frac{1}{T_0}\sum_k\delta Q_{0k}=\frac{Q_0}{T_0}.$$

因为我们已完成一个循环，并且没有引起变化，所以既不可能曾对温度T_0的热库加入热量，也不可能曾从它取出热量．因此，必定有$Q_0=0$[A-7]，或

$$\sum_k\frac{\delta Q_k}{T_k}=0,$$

而在极限情况下则有

$$\lim_{Z\to\infty}\sum_{k=1}^{Z}\frac{\delta Q_k}{T_k}=\oint\frac{\delta Q}{T}=0.$$

因此，$\int_1^2 \delta Q/T$ 为一状态函数(与路径无关)．若引入一参考态 o，则我们能够将熵定义为

$$S_n = \int_o^n \frac{\delta Q}{T}. \qquad [9.4]$$

对于准静态变化，我们有

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1;$$

而对于循环过程，我们有

$$\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

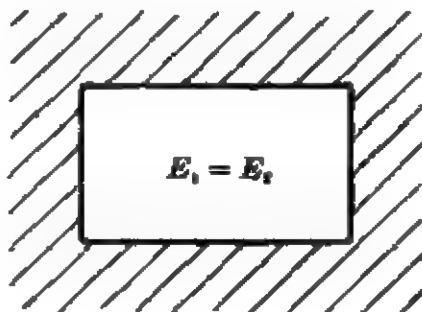


图 9.3

c. 迅速发生的过程

我们尚须研究在迅速发生的(不可逆的)过程中熵是如何变化的．为此，我们考虑一个在闭合匣中的过程，匣中内能保持恒定．热力学要求，沿准静(态)路径是能够从终态回到始态的．沿这一准静(态)路径熵的变化为

$$S_1 - S_2 = \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_0}{T_0}.$$

式中 Q_0 为从温度为 T_0 的热库取出的热量，所以必有 $Q_0 < 0$．若 $Q_0 > 0$，则热量已被转换为功而无补偿变化，这与热力学第二定律相悖．因此 $S_1 < S_2$；即熵增加了．

关于热力学第二定律，应该注意如下的问题：不引用作为克劳修斯和汤姆孙表述的基础的不可逆过程也能确定热力学态函数．只要对有关准静(态)过程的一些问题加以说明，而稍许削弱不可能性原则，即可做到这一点．在准静(态)循环过程中：

I．热量不能转换为功，除非同时有相应的热量从高温热库转移至低温热库；

2. 热量不能从低温热库转移至高温热库，除非同时有相应的功转变为热量；

3. 功不能转变为热，除非同时有相应的热量从低温热库转移至高温热库；

4. 热量不能从高温热库转移至低温热库，除非同时有相应的热量转变为功.

若我们假设上述四条关于准静(态)变化的公理成立，则存在一个熵函数. 若我们要求，只有公理 1 和 2 对迅速发生的过程是正确的，则仍然存在一个熵函数. 在闭合系中，熵只能按一个方向变化；它或许增加，或许减少. 然而，两种可能性决不会同时成立[**A**-8].

另外应注意的，是关于由卡诺过程所定义的温度是否必须是正值的问题[A-6].[在喀喇西奥多里(Carathéodory)热力学表述(§ 11)中，关于积分因数的符号也存在同样的问题.] 按照公理体系的观点，厄仑菲斯特-阿法纳谢娃(T. Ehrenfest-Afanasjewa)证明了这并非从多余的假设中自然产生的[Z. Physik **33**, 933 (1925)和 Z. Physik **34**, 638(1925)中的勘误]. 然而，为了使这一问题不停留在纯形式的问题上，在此必须应用构成下一组讲义的论题的统计方法(正则系综). 按照这一广义观点，冉赛(Ramsey)证明了在某些情况下，特殊的系统能由负温度来表征[Phys. Rev. **103**, 20(1956)].

§ 10. 热力学第二定律的数学表述

热力学第二定律的数学表述是：$\delta Q/T = \mathrm{d}S$ 为一恰当微分.

这一表述不再局限于准静(态)过程. 它以十分普遍的方式定义了熵. 我们有

$$dS=\frac{dE+\delta W}{T}=\frac{dE+\sum_{k=1}^{n+1}y_k dx_k}{T},$$

式中[A-2]$E=E(x_1, x_2, \cdots, x_{n+1})$和$y_{n+1}=0$. 若引人函数

$$w_k=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial x_k}+y_k\right), \qquad k=1, 2, \cdots, n,$$

和

$$w_{n+1}=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right),$$

于是我们可写出

$$dS=\sum_{k=1}^{n+1}w_k dx_k \qquad (\text{普法夫微分形式}).$$

因为 dS 为一恰当微分, 故必须有[A-2]

$$\frac{\partial w_i}{\partial x_k}=\frac{\partial w_k}{\partial x_i}, \qquad i, k=1, 2, 3, \cdots, n+1.$$

例: 对于单相系, 我们有 $dS=(dE+pdV)/T$. 若选定 E, V 为自变量, 即 $T=T(E, V)$ 和 $p=p(E, V)$, 则

$$\left[\frac{\partial(1/T)}{\partial V}\right]_E=\left[\frac{\partial(p/T)}{\partial E}\right]_V.$$

然而, 这一表示法是很不恰当的. 所以下文将要引入具有更为恰当的自变量的其他函数.

§11. 喀喇西奥多里的热力学公理基础①

a. 普法夫线性微分形式

设已给定函数 $X_i(x_1, x_2, \cdots, x_n)$. 为了使表达式(普法夫形式)

① §11 的参考文献: C. Caratheodory, *Math. Ann.* 67, 355 (1909), 和 *Sitzber. preuss. Akad. Wiss., physik-math. Kl.*, Jahrband 1925, p. 39.

$$\delta Q=\sum_{k=1}^{n}X_k(x_1, x_2, \cdots, x_n)\mathrm{d}x_k$$

是函数 $f(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ 的恰当微分 $\mathrm{d}f$，则由于

$$\frac{\partial f}{\partial x_k}=X_k \quad 和 \quad \frac{\partial X_k}{\partial x_i}=\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_k}=\frac{\partial^2 f}{\partial x_k \partial x_i}=\frac{\partial X_i}{\partial x_k},$$

对于所有的 i 和 k，必须满足条件

$$\frac{\partial X_i}{\partial x_k}-\frac{\partial X_k}{\partial x_i}=0.$$

若 δQ 不是恰当微分，而能引入一函数 $\tau(x_1, x_2, \cdots, x_n)$（其倒数称为**积分因数**）使得

$$\frac{\delta Q}{\tau}=\sum_k \frac{X_k}{\tau}\mathrm{d}x_k=\mathrm{d}f$$

为一恰当微分，这种情况则是热力学中所特别关心的．存在这样一个积分因数 $1/\tau$ 的条件由下式给出

$$\frac{\partial(X_i/\tau)}{\partial x_k}-\frac{\partial(X_k/\tau)}{\partial x_i}=0, \quad i, k=1, 2, \cdots, n.$$

我们由表达式

$$(ikl)=\tau X_l\left[\frac{\partial(X_i/\tau)}{\partial x_k}-\frac{\partial(X_k/\tau)}{\partial x_i}\right]=0$$

构成和式

$$(ikl)+(kli)+(lik)=0,$$

即能消去函数 τ．于是，我们得到

$$X_l\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_k}-\frac{\partial X_k}{\partial x_i}\right)+X_i\left(\frac{\partial X_k}{\partial x_l}-\frac{\partial X_l}{\partial x_k}\right)+X_k\left(\frac{\partial X_l}{\partial x_i}-\frac{\partial X_i}{\partial x_l}\right)=0.$$

这个条件必须对 (i, k, l) 三个数的所有可能的组合都满足，能够证明这些条件对于积分因数 $1/\tau$ 的存在也是充分的．对于两个变量，这个条件是不能应用的．现在，我们要考虑通过一个固定点的那些曲线 $\delta Q=\sum_k x_k \mathrm{d}x_k$．必须区分两种情况：

1．若存在一个积分因数 $(\tau\neq 0)$，则由 $\delta Q=\tau\mathrm{d}f$ 得出：当

$\delta Q=0$ 时，则也有 $df=0$；这表明 $f(x_1, x_2, \cdots, x_n)=$ 常数. 因此，所有的曲线 $\delta Q=0$ 都在通过该固定点的一个 $(n-1)$ 维超平面上. 于是，在该固定点的邻域内存在一些任意邻近的点，但它们不在该超平面上，所以，从该固定点出发沿曲线 $\delta Q=0$ 不能到达这些点. 因为该固定点可任意选取，所以下面的论述成立：若存在积分因数 $(\tau\neq 0)$，则对于 n 维空间中的每一点 x，存在任意邻近 x 的一些点，沿曲线 $\delta Q=0$ 不能达到这些点.

2. 若不存在积分因数，则能沿曲线 $\delta Q=0$ 达到所有的邻点.

为了证明这一论述，我们利用普法夫线性微分形式可变换为范式的事实：若变量的数目为奇数 $(2n+1)$，则

$$\delta Q=x_2dx_1+x_4dx_3+x_6dx_5+\cdots+x_{2n}dx_{2n-1}+kdx_{2n+1},$$

若变量的数目为偶数 $(2n)$（即，此处 k 为零），则有

$$\delta Q=x_2dx_1+x_4dx_3+x_6dx_5+\cdots+x_{2n}dx_{2n-1}.$$

我们将对 $(2n+1)$ 个变量的情况进行证明.

令 $P^0(x_1^0, x_2^0, \cdots, x_{2n+1}^0)$ 为固定点，而 $P'(x_1', x_2', \cdots, x_{2n+1}')$ 为沿曲线 $\delta Q=0$ 要到达的点. 令流动坐标为 $x_1, x_2, x_3, \cdots, x_{2n+1}$. 首先令 $x_1, x_3, x_5, \cdots, x_{2n+1}$ 恒定，即，$x_1=x_1^0$，$x_3=x_3^0, x_5=x_5^0, \cdots$，$x_{2n+1}=x_{2n+1}^0$（所以 $\delta Q=0$），并从 P^0 点到达 $\bar{P}(x_1^0, \xi_2, x_3^0, \xi_4, \cdots, x_{2n}, \xi_{2n+1}^0)$ 点；后者的坐标 $\xi_2, \xi_4, \xi_6, \cdots, \xi_{2n}$ 满足下列条件

$$\xi_2(x_1'-x_1^0)+\xi_4(x_3'-x_3^0)+\cdots+\xi_{2n}(x_{2n-1}'-x_{2n-1}^0)+k(x_{2n+1}'-x_{2n+1}^0)=0$$

现在，令 $x_2, x_4, \cdots x_{2n}$ 恒定，即 $x_2=\xi_2, x_4=\xi_4, x_6=\xi_6, \cdots$，$x_{2n}=\xi_{2n}$，并沿由方程

$$\xi_2(x_1-x_1^0)+\xi_4(x_3-x_3^0)+\cdots+\xi_{2n}(x_{2n-1}-x_{2n-1}^0)$$
$$+k(x_{2n+1}-x_{2n+1}^0)=0$$

所定义的曲面从 $\bar{P}$ 点到达 $P^*(x_1', \xi_2, x_3', \xi_4, \cdots, \xi_{2n}, x_{2n+1}')$ 点，在此情况中又有 $\delta Q=0$. 最后，我们再次令 $x_1, x_3, x_5, \cdots, x_{2n+1}$ 恒定，即 $x_1=x_1', x_3=x_3', x_5=x_5', \cdots, x_{2n+1}=x_{2n+1}'$，并从 P^* 点到达 $P'(x_1'$，

$x_2', x_3', \cdots, x_{2n+1}'$)点，在此情况中也有 $\delta Q=0$. 因此，能从 P^0 点沿曲线 $\delta Q=0$ 到达 P' 点.

若在上述证明中的每一处略去 x_{2n+1}，并令 k 等于零，我们就得到对 $2n$ 个变量的类似证明.

b. 对热力学的应用

我们需要下述的一些概念：

1. **绝热壁**：态变化只有通过机械方法才是可能的。绝热壁不导热。

2. **导热壁**：所有非绝热壁都是导热的.

3. **准静态变化**：这些态变化是十分缓慢的，在极限情况下是无限缓慢的. 因此，各中间态形成一连续序列的平衡态.

4. **非平衡态变化**：所有非准静态变化都是非平衡的(迅速发生的).

在绝热壁内的闭合系的准静态变化，即绝热准静(态)过程，导致绝热曲线的存在，沿该曲线 $\delta Q=0$. 对于导热壁内的准静态变化，即对于包含热传导的过程，在壁内与壁外之间存在热平衡. 若两物质用导热壁隔开，则存在下列关系[A-2]

$$F(p, V, \bar{p}, \bar{V})=0.$$

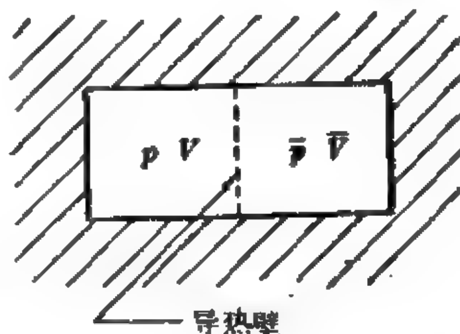


图 11.1

这一关系必定具有 $t(p, V)=\bar{t}(\bar{p}, \bar{V})$ 的形式，其理由如下：若 (p_1, V_1) 和 (p_2, V_2) 是一种物质的两个不同的态，且若 $(\bar{p}_1, \bar{V}_1)$ 和 $(\bar{p}_2, \bar{V}_2)$ 是另一种物质的两个不同的态，则实验表明，从三个条件

$$\left.\begin{array}{l} F(p_1, V_1, \bar{p}_1, \bar{V}_1)=0 \\ F(p_2, V_2, \bar{p}_1, \bar{V}_1)=0 \\ F(p_1, V_1, \bar{p}_2, \bar{V}_2)=0 \end{array}\right\} \text{导出} \quad F(p_2, V_2, \bar{p}_2, \bar{V}_2)=0.$$

然而，只有当关系式 $F=0$ 具有 $t(p,V)-\bar{t}(\bar{p},\bar{V})=0$ 的形式时，这才是可能的.

为了表述热力学第一定律，我们现在能局限于绝热的，但并非必须是准静的态变化. 对于这样的过程，我们定义

$$E_2-E_1=-\int_1^2 \delta W.$$

这里应该注意，总存在一个从态 1 到态 2 或从态 2 到态 1 的绝热[A-9]路径. 对于绝热的[A-9]态变化，我们有

$$\delta W=\sum_k y_k \mathrm{d}x_k \quad \text{和} \quad \mathrm{d}E+\delta W=0,$$

对于单相系，$\mathrm{d}E+p\mathrm{d}V=0$. 所以单相系的绝热变化方程为

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)\mathrm{d}t+\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)+p\right]\mathrm{d}V=0,$$

式中温度函数 $t(p,V)$ 仍然是完全任意的，而且不须是单调的. 对于用导热壁隔开的，即处于热平衡的两个单相系，绝热变化方程为

$$\left[\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial t}\right)+\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)\right]\mathrm{d}t+\left[\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{V}}\right)+\bar{p}\right]\mathrm{d}\bar{V}+\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)+p\right]\mathrm{d}V=0.$$

对于态的非绝热变化，即包含热传导的变化，我们定义

$$\int_1^2 \delta Q=E_2-E_1+\int_1^2 \delta W.$$

这一定义决定热量的单位. 若温度保持不变，$t(p,V)=$ 常数，则我们得到等温线方程. 非绝热的态变化总能够归结为热传导.

关于热力学第二定律，喀喇西奥多里用下述要求（首先应该只对准静态变化成立）来代替克劳修斯和汤姆孙的表述：对于任意始态，存在一些从始态出发通过准静-绝热的态变化（$\delta Q=0$）所不能达到的邻态. 我们也可以说，必定存在一些由初态沿绝热曲线

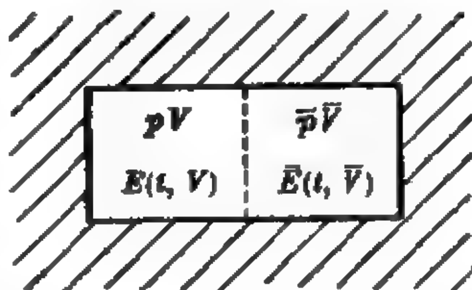


图 11.2

所不能达到的邻态．因此，按照喀喇西奥多里的说法，不能绝热地达到的一些态的存在就意味着积分因数的存在．对于单一的单相系，绝热变化方程为

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)\mathrm{d}t+\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)+p\right]\mathrm{d}V=0。$$

因为总能利用一个积分因数而写成两个变量的线性微分形式，所以得到

$$\tau\mathrm{d}\sigma=\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)\mathrm{d}t+\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)+p\right]\mathrm{d}V=0,$$

式中 $\tau=\tau(t,V)$ 和 $\sigma=\sigma(t,V)$．

对处于热平衡的两个单相系的复合系，如上面所给出的，其绝热变化方程为

$$\left[\left(\frac{\partial E_1}{\partial t}\right)+\left(\frac{\partial E_2}{\partial t}\right)\right]\mathrm{d}t+\left[\left(\frac{\partial E_1}{\partial V_1}\right)+p_1\right]\mathrm{d}V_1+\left[\left(\frac{\partial E_2}{\partial V_2}\right)+p_2\right]\mathrm{d}V_2=0.$$

因为对每一个别系都存在积分因数，所以我们有

$$\tau_1(t,V_1)\mathrm{d}\sigma_1(t,V_1)=\left(\frac{\partial E_1}{\partial t}\right)\mathrm{d}t+\left[\left(\frac{\partial E_1}{\partial V_1}\right)+p_1\right]\mathrm{d}V_1,$$

$$\tau_2(t,V_2)\mathrm{d}\sigma_2(t,V_2)=\left(\frac{\partial E_2}{\partial t}\right)\mathrm{d}t+\left[\left(\frac{\partial E_2}{\partial V_2}\right)+p_2\right]\mathrm{d}V_2.$$

然而，根据喀喇西奥多里的说法，对于复合系也必定存在积分因数；即

$$\tau(t,V_1,V_2)\mathrm{d}\sigma(t,V_1,V_2)$$
$$=\left[\left(\frac{\partial E_1}{\partial t}\right)+\left(\frac{\partial E_2}{\partial t}\right)\right]\mathrm{d}t+\left[\left(\frac{\partial E_1}{\partial V_1}\right)+p_1\right]\mathrm{d}V_1+\left[\left(\frac{\partial E_2}{\partial V_2}\right)+p_2\right]\mathrm{d}V_2,$$

由此得到

$$\tau\mathrm{d}\sigma=\tau_1\mathrm{d}\sigma_1+\tau_2\mathrm{d}\sigma_2. \qquad [11.1]$$

引入新变量 t,σ_1 和 σ_2 来代替变量 t,V_1 和 V_2，我们得到

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_1}=\frac{\tau_1}{\tau},\qquad \frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_2}=\frac{\tau_2}{\tau},\qquad \frac{\partial\sigma}{\partial t}=0.$$

由此我们看到，σ 与 t 无关，而且 τ_1/τ 和 τ_2/τ 同样地与 t 无关.因此，我们能写出

$$\tau_1 = f(t)\Sigma_1(\sigma_1)$$
$$\tau_2 = f(t)\Sigma_2(\sigma_2)$$
$$\tau = f(t)\Sigma(\sigma_1, \sigma_2). \qquad [11.2]$$

此外，还要证明 $\Sigma(\sigma_1, \sigma_2) = \Sigma(\sigma)$. 我们若将表达式 [11.2]代入[11.1]式，则得到 $\Sigma d\sigma = \Sigma_1 d\sigma_1 + \Sigma_2 d\sigma_2$，由此给出

$$(\partial\sigma/\partial\sigma_1)\Sigma = \Sigma_1 \qquad 和 \qquad (\partial\sigma/\partial\sigma_2)\Sigma = \Sigma_2$$

现在我们若分别对 σ_2 和 σ_1 求导，则得到

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_1}\frac{\partial\Sigma}{\partial\sigma_2} + \frac{\partial^2\sigma}{\partial\sigma_1\partial\sigma_2}\Sigma = 0 = \frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_2}\frac{\partial\Sigma}{\partial\sigma_1} + \frac{\partial^2\sigma}{\partial\sigma_2\partial\sigma_1}\Sigma$$

或

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_1}\frac{\partial\Sigma}{\partial\sigma_2} - \frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_2}\frac{\partial\Sigma}{\partial\sigma_1} = 0.$$

这个量正是雅可比行列式，而且它等于零的事实意味着

$$\Sigma(\sigma_1, \sigma_2) = \Sigma(\sigma).$$

现在我们将积分因数的倒数定义为热力学温度（除一常数乘子外[A-6]）：

$$f(t) = T.$$

此外，我们作出如下的其他定义：

$$dS = \Sigma(\sigma)d\sigma, \qquad dS_1 = \Sigma_1(\sigma_1)d\sigma_1, \qquad dS_2 = \Sigma_2(\sigma_2)d\sigma_2,$$

或

$$S = \int\Sigma(\sigma)d\sigma + 常数,$$

$$S_1 = \int\Sigma_1(\sigma_1)d\sigma_1 + 常数,$$

$$S_2 = \int\Sigma_2(\sigma_2)d\sigma_2 + 常数.$$

于是我们有

$$S=S_1+S_2 \quad \text{和} \quad \delta Q=T\mathrm{d}S=T\mathrm{d}S_1+T\mathrm{d}S_2.$$

这两个表达式完全等效于热力学第二定律．因此我们能够说：若两个系统处于热力学平衡，则热力学第二定律要求存在一个积分因数．

若对迅速发生的绝热态变化也要求存在不能绝热地达到的态，则如下的说法成立：对于在一闭合系中的所有可能的态变化[迅速的和准静(态)的]，熵只能增加或减少；两种可能性决不会同时成立[A-8]．令始态用(V_1^0, V_2^0, S^0)标志，终态用(V_1, V_2, S)标志．我们引入一能准静(态)地达到的中间态(V_1, V_2, S^0)(因为$\Delta S=0$)．我们进行一个不改变体积V_1和V_2的迅速发生的过程(搅动或摩擦)，即，$(V_1, V_2, S^0)\rightarrow(V_1, V_2, S)$．作为迅变过程的结果，若熵既能增加，也能减少，则所有的态都将是能通过迅变过程而到达的．然而，必须有一个限制。唯一的可能是对熵的变化只允许一种代数符号；这意味着，熵只能增加，或只能减少，而不是二者都可以．习惯的规定是：在一闭合系中熵只能增加[A-8]．

§12. 自由能

a. 定义

我们定义自由能F为

$$F=E-TS \qquad [12.1]$$

从这一定义得出

$$\mathrm{d}F=\mathrm{d}E-T\mathrm{d}S-S\mathrm{d}T,$$

若引入热力学第二定律，则又得到[A-2]

$$\mathrm{d}F=-S\mathrm{d}T-\delta W=-S\mathrm{d}T-\sum_{k=1}^{n+1}y_k\mathrm{d}x_k, \quad y_{n+1}=0. \qquad [12.2]$$

所以，$F=F(x_1, x_2, \cdots, x_n, T)$．另外，我们有关系式

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x_k}\right)_T=-y_k \quad 和 \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_x=-S.$$

若将这些关系式代入[12.1]式，则得到

$$F=E+T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_x$$

或

$$E=F-T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_x=-T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_x. \qquad [12.3]$$

当温度 T 作为自变量时要用到函数 F，而当内能 E 作为自变量时则用熵 S.

b. 对单相系的应用

设 $n=1, x=V, y=p, F=F(V,T)$. 则

$$dF=-p dV-S dT, \qquad [12.4]$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T=-p, 和\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=-S.$$

因为 F 为态函数，所以我们有

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T\partial V}\right)=-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \qquad [12.5]$$

这个恒等式对于单相系是非常重要的. 根据[12.3]式和[12.5]式，我们有[A-5]

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T-T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T\partial V}\right)=-p+T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \qquad [12.6]$$

定体比热 c_V 为[A-5]

$$c_V=\frac{(\delta Q)_V}{dT}=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=-T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V,$$

而定压比热 c_p 为

$$c_p=\frac{(\delta Q)_p}{dT}=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=T\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right\};$$

由这两个式子我们得到

$$c_p - c_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \qquad [12.7]$$

必须注意，所有这些关系式只对单相系成立。

由热力学第一定律我们得到

$$c_p - c_V = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

若将这个公式与[12.6]式结合起来，则正好得到[12.7]式．此外，我们从热力学第二定律导出

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

我们还可对[12.7]式作数学变换．由于态方程的存在，我们可假设 $V(p,T)$ 已给定．于是，

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT.$$

在体积恒定时，我们有 $(\partial V/\partial T)_V = 0$．所以

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0$$

或

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T}.$$

所以，[12.7]式可写成

$$c_p - c_V = -\frac{T[(\partial V/\partial T)_p]^2}{(\partial V/\partial p)_T}.$$

§13. 吉布斯函数

a. 定义

自由能 F 的自变量为 $x_1, x_2, x_3, \cdots, x_n, T$．另一方面，吉布斯函数 Φ 应该是自变量 $y_1, y_2, y_3, \cdots, y_n, T$ 的热力学函数．所以，我们对 F 应用如下的勒让德变换：

$$\Phi = F - \sum_{k=1}^{n} x_k \left(\frac{\partial F}{\partial x_k}\right)_T$$

$$= F + \sum_{k=1}^{n} x_k y_k = E - TS + \sum_{k=1}^{n} x_k y_k, \qquad [13.1]$$

$$\mathrm{d}\Phi = \mathrm{d}F + \delta W + \sum_{k=1}^{n} x_k \mathrm{d}y_k$$

$$= -S\mathrm{d}T + \sum_{k=1}^{n} x_k \mathrm{d}y_k = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{x_k} \mathrm{d}T + \sum_{k=1}^{n} x_k \mathrm{d}y_k. \qquad [13.2]$$

包含 $\mathrm{d}x_k$ 的项已消去，因此，我们有 $\Phi = \Phi(y_1, y_2, y_3, \cdots, y_n, T)$. 此外还有

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{y_k} = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{x_k} = -S \quad 和 \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y_k}\right)_T = x_k. \qquad [13.3]$$

b. 对单相系的应用

我们有

$$\Phi = F + pV \qquad 和 \qquad \mathrm{d}\Phi = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p.$$

所以，$\Phi = \Phi(p, T)$. 对恒压 p 和恒温 T 时的准静态变化（等温等压过程），吉布斯函数 Φ 为常数. 此外，

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = -S \quad 和 \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = V.$$

在上节中我们已求得定体比热[A-5]为

$$c_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \quad 和 \quad \left(\frac{\partial c_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V.$$

类似地，我们求得定压比热为

$$c_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}\right)_p \quad 和 \quad \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p.$$

c. 对理想气体的应用

藉助于热力学第二定律，理想气体的三个公认的性质能够归

结为两个性质．同时能验证热力学温标与气体温标的一致性．

1．因为 $(\partial E/\partial V)_T=0$，由此得到 $T(\partial p/\partial T)_V=p$ 或 $p=f(V)T$．所以 p 为 T 的线性函数．

2．等温线为 $pV=$常数．

由 1 和 2 得到 $pV=(\text{常数})\times T$，或对于每摩尔有 $pv=RT$ ($v=$摩尔体积)．式中出现的常数之值为 R 这一事实并不是由热力学导出的．用热力学温标与用气体温标得到相同的气态方程．因此，热力学温标与绝对温标一致．

理想气体的熵为

$$dS=\frac{1}{T}(dE+pdV)=c_V\frac{dT}{T}+R\frac{dV}{V},$$

$$S=\int c_V\frac{dT}{T}+R\ln V+\text{常数}.$$

对理想气体有 $c_V(T)=$常数(对任意物质并不成立)．所以，对于每摩尔有

$$S=c_V\ln T+R\ln v+\text{常数}.$$

只要系统中物质的量保持恒定(即，只要不发生化学变化)，我们就能将下面的表述看作是任意物质的熵 S 的部分定义：若密度恒定，则系统的熵依系统的大小成正比地增加．所以，我们有下述的齐性：

$$S(n,V,T)=nS(1,v,T)=nS\left(\frac{V}{n},T\right)$$

($v=$摩尔体积，$n=V/v=$摩尔数)．对于理想气体，则有

$$S=n\left(c_V\ln T+R\ln\frac{V}{n}+a\right).$$

我们以后将熵常数 a 标准化．

因为 $S=-(\partial F/\partial T)_V$，对于理想气体我们有

$$F=n\left(c_VT-c_VT\ln T-RT\ln\frac{V}{n}-aT+E_0\right),$$

因为能量是与体积无关的，所以式中 E_0 为外推至 $T=0$ 时的摩尔内能。因为 $F=E-TS$，所以我们有

$$E=n(c_VT+E_0),$$

在此结果中，我们已假定 $\partial c_V/\partial T=0$。用不恰当的变量写出吉布斯函数为

$$\Phi=F+pV=n\left(c_VT-c_VT\ln T-RT\ln\frac{V}{n}-aT+E_0+RT\right).$$

因为 $c_V+R=c_p$ 和 $V/n=RT/p$，所以我们有

$$-RT\ln\frac{V}{n}=-RT(\ln T+\ln R-\ln p)$$

和

$$\Phi=n\,[RT\ln p+(c_V+R)T-(c_V+R)\;T\ln T-aT-RT\ln R+E_0]$$
$$=n[RT\ln p-c_pT\ln T-iRT+E_0],$$

式中

$$i=\frac{a-c_p}{R}+\ln R=\gamma+\ln R;$$

γ 称为化学常数。

所以，对于理想气体，我们有下列诸关系：

1. 内能：

$$E=n(c_VT+E_0);$$

2. 熵：

$$S=n\left(c_V\ln T+R\ln\frac{V}{n}+a\right);$$

3. 自由能：

$$F=n\left(c_VT-c_VT\ln T-RT\ln\frac{V}{n}-aT+E_0\right);$$

4. 吉布斯函数：

$$\Phi=n(RT\ln p-c_pT\ln T-iRT+E_0).$$

常数 a 是不能确定的，而待以后才加以标准化.（参见能斯脱定理.）

d. 焦耳-汤姆孙实验

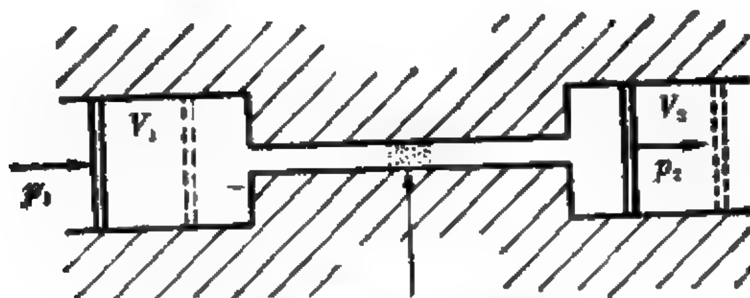


图 13.1

气体从容器 1 流入另一容器 2. 整个系统与外界热绝缘. 然而,节流塞与流动气体间的热交换则是可能的. 所作的功为

$$W=p_2V_2-p_1V_1.$$

根据热力学第一定律,我们有

$$p_2V_2-p_1V_1=E_1-E_2,$$

或

$$E_1+p_1V_1=E_2+p_2V_2=\text{常数}.$$

（当然，对理想气体我们有 $E_1=E_2$ 和 $T_1=T_2$.）根据[13.1]和[13.3]式,有

$$E+pV=\Phi-T\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p=\text{常数},$$

对上式微分,我们得到

$$-T\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial T^2}\right)_p\Delta T+\left[\left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_T-T\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial p\partial T}\right)\right]\Delta p=0.$$

所以,

$$nc_p\Delta T=\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p-V\right]\Delta p=T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{V}{T}\right)_p\Delta p.$$

通常 Δp 由经验给出，对于理想气体，因为 $V/T=nR/p$，我们有

$(\partial/\partial T)(V/T)_p=0$. 一般地，$(\partial/\partial T)(V/T)_p$既可能为正，也可能为负，此表达式等于零时的温度称为**转换点**。上述公式在林德(Linde)空气液化过程中获得了实际应用.

e. A, B 两相间的平衡

因为在熔化和汽化过程中压强和温度都是恒定的，所以将用到吉布斯函数Φ. 我们有$p_A=p_B$和$T_A=T_B$，由此得到$\Phi_A=\Phi_B$. 如已证明过的①，

$$\lambda=(E_B-E_A)+p(V_B-V_A).$$

因为这一过程是等温的，所以，根据热力学第二定律我们有

$$T(S_B-S_A)=(E_B-E_A)+p(V_B-V_A)=\lambda. \qquad [13.4]$$

沿汽压曲线$p(T)$的导数由下式给出

$$\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\right)=\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_p+\left(\frac{\partial}{\partial p}\right)_T\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}.$$

因为$\Phi_A=\Phi_B$，我们有

$$\left(\frac{\partial\Phi_A}{\partial T}\right)_p+\left(\frac{\partial\Phi_A}{\partial p}\right)_T\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\left(\frac{\partial\Phi_B}{\partial T}\right)_p+\left(\frac{\partial\Phi_B}{\partial p}\right)_T\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T},$$

从而

$$(S_B-S_A)=(V_B-V_A)\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}.$$

将此式与[13.4]式结合起来，我们得到克劳修斯-克拉珀龙方程：

$$\frac{\lambda}{T}=S_B-S_A=(V_B-V_A)\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}.$$

也能利用循环过程来导出这一方程. 我们进行一个卡诺循环.(参见图 13.2.)我们有$\lambda/T=W/\mathrm{d}T$. 的确，功W对应于面积A. 由于对微小的$\mathrm{d}T$来说，面积A和A'彼此只相差高阶量，所以，在$\mathrm{d}T\to 0$的极限情况中，我们有$W=\mathrm{d}p(V_B-V_A)$. 于是，我们得到上文已求得的相同结果.

---

① 参见§7c。

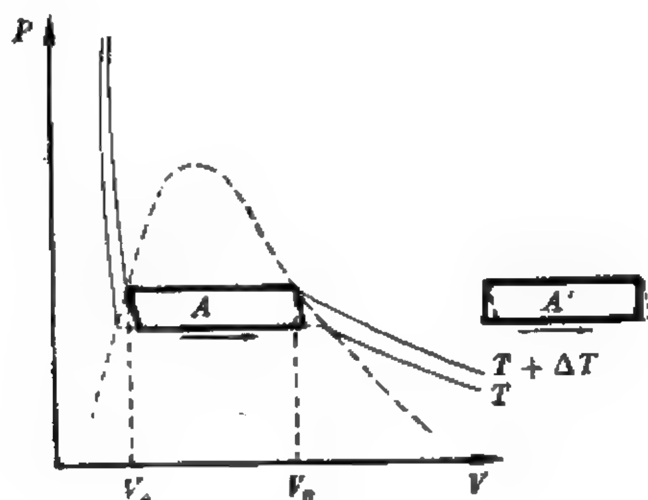


图 13.2

此外，我们若求

$$\lambda=-T\left[\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_B-\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_A\right]=\left[\Phi-T\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)\right]_B-\left[\Phi-T\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)\right]_A$$

对 T 的导数，则有

$$\frac{d\lambda}{dT}=-T\left[\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial T^2}\right)_B-\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial T^2}\right)_A\right]$$
$$+\frac{dp}{dT}\left\{\left[\left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)-T\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial T\partial p}\right)\right]_B-\left[\left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)-T\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial T\partial p}\right)\right]_A\right\},$$

或

$$\frac{d\lambda}{dT}=(c_p)_B-(c_p)_A+\frac{dp}{dT}\left\{\left[V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]_B-\left[V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]_A\right\}.$$

根据热力学第一定律，我们得到

$$\frac{d\lambda}{dT}=(c_p)_B-(c_p)_A+\frac{dp}{dT}\left[\left\{\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T+p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right\}_B\right.$$
$$\left.-\left\{\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T+p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right\}_A\right]+(V_B-V_A)\frac{dp}{dT}.$$

由于关系式

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T+p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

的有效性，所以由热力学第二定律所得的结果与由热力学第一定

律所得的结果一致．上式是根据

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T+p\right]=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

并藉助于

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=-\frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T}$$

而求出的．最后两关系式已在§12中导出．若我们已知物质的液态或气态的热力学函数，则我们能计算该物质的平衡曲线（汽压曲线）．

f．非稳态

在图 13.3 中，实线和虚线都是等温线．虚弧线代表相对于任意微小的态变化是不稳定的那些态（例如，过热液态或过冷汽态）．若我们沿这些等温线实现一循环过程，则我们得到

$$W=0=\oint p\mathrm{d}V \quad (\text{即},A=A')$$

和

$$\int_{V_1\ (\text{非稳态曲线})}^{V_2} p\mathrm{d}V=\int_{V_1\ (\text{稳态曲线})}^{V_2} p\mathrm{d}V=p(V_2-V_1).$$

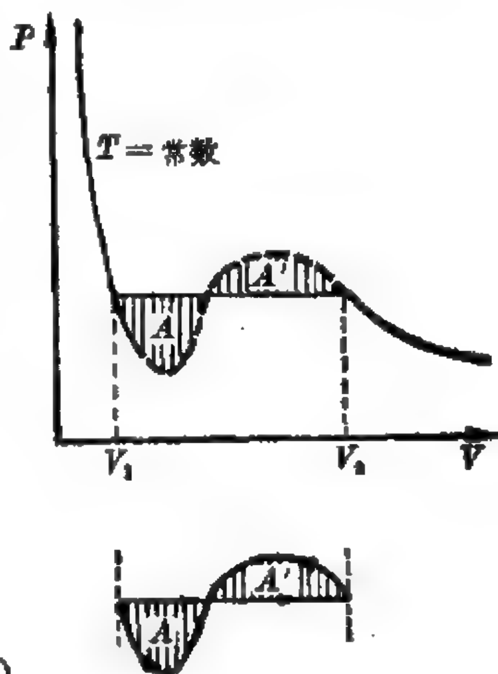


图 13.3

这一公式确定汽压 p．如果不特别说非稳态，我们也可以说我们了解热力学函数[A-10]。并不是对所有温度 T 等温线都具有已示明的形式．存在临界温度 T_c，在此温度时，等温线上的两个极点重合，即，等温线具有鞍点①．它由下式定义

① 原文如此。实际为拐点，而并非鞍点。——中译者注

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=0 \quad 和 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T=0.$$

该点的临界数据称为临界温度 T_c, 临界压强 p_c 和临界体积 V_c.

§14. 理想气体混合物的熵

对于理想气体的混合物, 我们有如下的一些经验定律:

1. 混合物的内能等于个别气体内能之和:

$$E=\sum_k E_k=\sum_k n_k(c_{V_k}T+E_{0k}).$$

2. 混合物中气体 k 的分压等于它单独充满混合物所占据的容积时所显示的压强. 混合物的压强 p 等于各别气体的分压 p_k 之和:

$$p=\sum_k p_k=\frac{RT}{V}\sum_k n_k, \qquad [道尔顿定律]$$

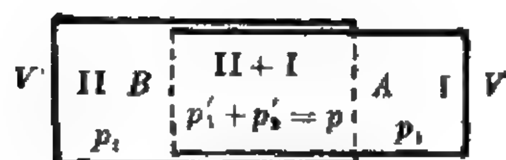
式中 n_k 为混合物中气体 k 的摩尔数.

3. 若在被半透膜(例如, 对气体 I 是可透过的, 而对气体 II 是不可透过的) 隔开的两个容积 V 和 V' 中盛有两种气体, 则将出现 $p=p'$ 的平衡状态. V 中气体 I 的压强为 p, 而 p' 为 V' 中气体 I 的分压. 所以有足量的气体 I 从 V 进入 V', 直至达到这种平衡为止.

p	p'
I	I+II
V	V'

图 14.1

藉助于这三个经验定律, 我们能计算理想气体混合物的熵. 两种气体可以如下方式可逆地被混合. 令 V 和 V' 为两个相等的容积, 并将 V 插入 V'. (参见图 14.2.) 半透壁 A 只对气体 I 是可透过的; 而壁 B 只对气体 II 是可透过的. 令 V 等温地和无限缓慢地移动. 在 V 和 V' 重叠的部分中两种气体共存. 在 V 和 V' 的两其余部分中分别有气体 I 和气体 II. 若容积 V 完全插入体



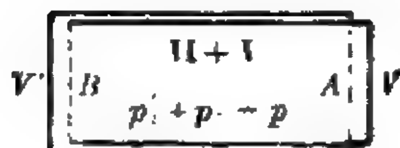




图 14.2

积 V' 中，则我们有体积为 $V=V'$ 的混合气．若将两容器拉开，则两种气体被完全分离，这样，混合过程是可逆的．若我们假定 V 移动得如此缓慢，以至总保持平衡，根据 2 和 3，则在每一瞬间我们有 $p=p_1'+p_2'$．若 V 移动 dV，则所作之功为

$$\delta W=p_1'dV+p_2'dV-pdV=[p_1'-(p-p_2')]dV=0.$$

即，不论气体混合时还是气体分离时都不作功．类似地，由于混合和分离过程都是等温地进行的，所以内能也无变化。因此，根据热力学第一定律，既未加入热量，也未取出热量：$(\delta Q=0)\to(dS=\delta Q/T=0)$．所以熵未曾变化．于是我们有下述定律：温度 T 时容积 V 中的混合气体的熵等于温度 T 时分别盛于容积 V 中的各个气体的熵之和．因为 n_k 摩尔气体 k 的熵为

$$S_k=n_k\left(c_{V_k}\ln T+R\ln\frac{V}{n_k}+a_k\right),$$

于是，混合气的熵为

$$S=\sum_k S_k=\sum_k n_k\left(c_{V_k}\ln T+R\ln\frac{V}{n_k}+a_k\right).$$

因此，理想气体混合物的熵为

$$S=\sum_{k=1}^{m}S_k(n_k,V,T)=S(n_1,n_2,n_3,\cdots,n_m,V,T).$$

§15. 吉布斯佯谬

在由壁隔开的两个容积 V_1 和 V_2 中盛有两种气体，它们的熵总共为 S. 若除去隔壁，则熵将改变；令 $\bar{S}$ 为混合气的熵. 于是我们有

$$S=n_1\left(c_{V_1}\ln T+R\ln\frac{V_1}{n_1}\right)+n_2\left(c_{V_2}\ln T+R\ln\frac{V_2}{n_2}\right),$$

$$\bar{S}=n_1\left(c_{V_1}\ln T+R\ln\frac{V}{n_1}\right)+n_2\left(c_{V_2}\ln T+R\ln\frac{V}{n_2}\right),$$

$$\bar{S}-S=R\left[n_1\left(\ln\frac{V}{n_1}-\ln\frac{V_1}{n_1}\right)+n_2\left(\ln\frac{V}{n_2}-\ln\frac{V_2}{n_2}\right)\right]$$

$$=R\left[n_1\ln\frac{V}{V_1}+n_2\ln\frac{V}{V_2}\right]>0.$$



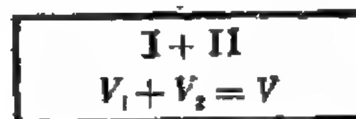


图 15.1

熵的增加 $\bar{S}-S$ 与两种气体的本性无关. 唯独它们必须是不同的气体. 若两种气体是相同的，则熵的改变量为零；即

$$\bar{S}-S=0.$$

因此我们看到，在两种气体间不存在连续的过渡。即使两种气体只有无限小的差别，熵的增加也总是有限的. 然而，若两种气体是相同的，则熵的改变量为零. 所以，让两种气体间的差别逐渐消失是不容许的.（这在量子理论中是重要的.）

§16. 关于混合定律的记注

为了导出混合气体定律，利用半透壁并非绝对必要的. 这一

定律也能借助于力场而导出．我们想借助于重力场来进行这一推导．[参见 E. Schrödinger, Z. Physik 5, 163(1921).]

若给定与 z 轴方向反向的重力场，则

$$-\frac{dp}{dz}=\rho g=\frac{M}{v}g=\frac{M}{RT}gp.$$

在 $T(z)=$ 常数的假定下，这一微分方程具有如下的解

$$p=p_0 e^{-\frac{M}{RT}gz} \qquad \text{(气压计公式)},$$

或

$$\rho=\rho_0 e^{-\frac{M}{RT}gz}.$$

这一效应能用来分离两种具有不同摩尔量的气体．设有摩尔量为M、密度为ρ的重气体和摩尔量为M'、密度为ρ'的轻气体．我们假定下列不等式成立

$$(M-M')gz\gg RT. \qquad [16.1]$$

若在容积 V_0 内有两种气体的混合物，用一吸升管将该容积与一位于较高处的容积 V_1 相连接，则轻气体上升至 V_1 而重气体停留在下面的 V_0 内．假定 V_0 和 V_1 是这样选取的，使得

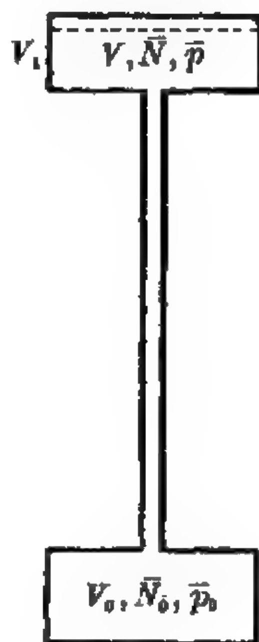


图 16.1

$$e^{\frac{M}{RT}gz}\gg\frac{V_1}{V_0}\gg e^{\frac{M'}{RT}gz}. \qquad [16.2]$$

要注意，因为[16.1]式意味着

$$e^{\frac{M}{RT}gz}\gg e^{\frac{M'}{RT}gz},$$

所以 V_0 和 V_1 确实能够这样选取，使得满足[16.2]式．因为

$\rho_0/\rho=e^{Mgz/RT}$ 和 $\rho_0'/\rho'=e^{M'gz/RT}$，因此我们也有

$$\frac{\rho_0}{\rho}\gg\frac{V_1}{V_0}\gg\frac{\rho_0'}{\rho'} \qquad \text{或} \qquad \frac{\rho_0 V_0}{\rho V_1}\gg 1\gg\frac{\rho_0' V_0}{\rho' V_1}.$$

即，重气体停留在底部而轻气体上升．现在让我们计算在两种气体的分离过程中所作的功．在每一中间状态中，设轻气体在上部区域充满体积 V，并具有分压 $\bar{p}$；而在下部区域它具有分压 $\bar{p}_0$．同样地，设在上部区域有 $\bar{N}$ 摩尔的轻气体，而在下部区域有 $\bar{N}_0$ 摩尔的轻气体．于是，我们有 $\bar{N}+\bar{N}_0=N_0'=$常数，$\bar{p}=RT\bar{N}/V$ 和 $\bar{p}_0=RT\bar{N}_0/V_0$；由此得到

$$\bar{p}V+\bar{p}_0V_0=RT(\bar{N}+\bar{N}_0)=RTN_0'.$$

在始态中 $V=0$，$\bar{p}_0=p_0'$ 和 $\bar{p}V+\bar{p}_0V_0=p_0'V_0$，式中 p_0' 为 V_0内混合气体中轻气体的分压．在每一中间态中有

$$\bar{p}=\bar{p}_0 e^{-\frac{M'}{RT}gz},$$

和

$$\bar{p}V+\bar{p}_0V_0=\bar{p}\left(V+V_0e^{\frac{M'}{RT}gz}\right)=p_0'V_0;$$

由此计算出 $\bar{p}$ 为

$$\bar{p}=p_0'V_0/\left(V+V_0e^{\frac{M'}{RT}gz}\right).$$

当达到终态 $V=V_1$ 和 $\bar{p}_0=0$ 时，已作之功为

$$W=\int_0^{V_1}\bar{p}\,dV=p_0'V_0\int_0^{V_1}\frac{dV}{V+V_0e^{\frac{M'}{RT}gz}}=p_0'V_0\ln\frac{V_1+V_0e^{\frac{M'}{RT}gz}}{V_0e^{\frac{M'}{RT}gz}}.$$

因为轻气体上升，所以我们有

$$\frac{\rho_0'V_0}{\rho'V_1}=\frac{V_0}{V_1}e^{\frac{M'}{RT}gz}\ll 1.$$

因此，所作的功能够很近似地写成

$$W=p_0'V_0\left(\ln\frac{V_1}{V_0}-\frac{M'}{RT}gz\right).$$

若把容积 V_1 降至与 V_0 同样的高度，则我们由此所获得的功为

$$W_{z\to 0}=N'M'gz=p_0'V_0\frac{M'}{RT}gz.$$

现将轻气体的体积等温地变化至 V_0；在此过程中气体所作的功为

$$W_{V_1\to V_0}=p_0'V_0\ln\frac{V_0}{V_1}=-p_0'V_0\ln\frac{V_1}{V_0}.$$

因此，所作的总功为零．加入的热量也为零；所以，在整个分离过程中熵的变化为零．在容积 V_0 中混合气体的熵等于个别气体在容积 V_0 中所具有的熵之和．

也可用对两种气体作用不同的其它力场来代替重力场．

第三章　平　　衡

§17. 范托夫反应匣

若一化学过程能在两个方向进行，则一般地即已达到平衡态. 例如，



$$2Cl_2+2H_2O \rightleftharpoons 4HCl+O_2. \qquad [17.1]$$

令 $N_{Cl_2}, N_{H_2O}, N_{HCl}$ 和 N_{O_2} 分别为 Cl_2, H_2O, HCl 和 O_2 的分子数，并令 A_{Cl}, A_H 和 A_O 分别为 Cl, H和 O 的原子数. 在反应的每一瞬间，下列诸方程式成立：

$$\left.\begin{array}{l} 2N_{Cl_2}+N_{HCl}=A_{Cl} \\ 2N_{H_2O}+N_{HCl}=A_H \\ 2N_{O_2}+N_{H_2O}=A_O \end{array}\right\}\text{反应过程中不变的固定数.}$$

反应过程中不变的原子和分子组分，如上例中的 Cl, H 和O 原子，称为阻基①. 若 Z_r=阻基数，Z_m=分子类型数，而 Z_R=反应数，则我们总有

$$Z_r=Z_m-Z_R.$$

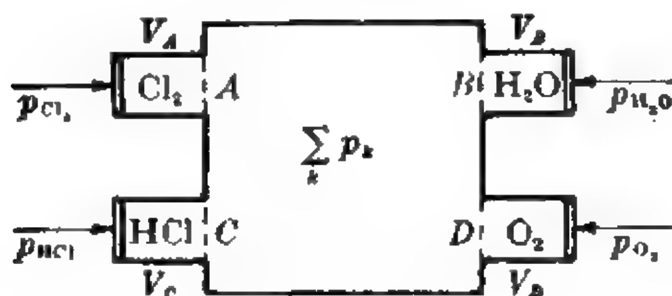


图　17.1

① resistant groups——中译者注

在上例中，$Z_r=3$，$Z_m=4$ 和 $Z_B=1$。借助于两个范托夫反应匣，我们能将反应[17.1]转化为一个等温可逆过程。

在范托夫反应匣的四个容积 V_A，V_B，V_C 和 V_D 中盛有气体(或许蒸汽)Cl_2，H_2O，HCl 和 O_2，用半透膜将它们与主匣隔开。膜 A，B，C 和 D 分别只对 Cl_2，H_2O，HCl 和 O_2 是可透过的。令各个容积中的压强分别为 p_{Cl_2}，p_{H_2O}，p_{HCl} 和 p_{O_2}。平衡时，主匣内的压强为

$$p=p_{Cl_2}+p_{H_2O}+p_{HCl}+p_{O_2}.$$

将整个反应匣置于温度为 T 的无限大热库中，以便在态变化的过程中温度保持恒定。

1. 若使 2ε 摩尔的 Cl_2 尽可能缓慢地进入容积 V_A，2ε 摩尔的 H_2O 进入容积 V_B，而同时，使 4ε 摩尔的 HCl 尽可能缓慢地离开容积 V_C，ε 摩尔的 O_2 离开容积 V_D，则，由于在匣中的分子数保持恒定，匣中无任何变化。所作的功为

$$\begin{aligned}W_1&=\varepsilon(-2p_{Cl_2}V_{Cl_2}-2p_{H_2O}V_{H_2O}+4p_{HCl}V_{HCl}+p_{O_2}V_{O_2})\\&=\varepsilon RT,\end{aligned}$$

式中 V_{Cl_2} 为一摩尔 Cl_2 在压强 p_{Cl_2} 时的体积，等等。

2. 现在我们利用第二个反应匣，在其中进行与情况 1 相反的反应，但它是在压强 p'_{Cl_2}，p'_{H_2O}，p'_{HCl} 和 p'_{O_2} 下进行的。使从第一个反应匣中取出的两种分离的气体 HCl 和 O_2 通过等温的态变化达到新压强 p'_{HCl} 和 p'_{O_2}。在此过程中所作的功计为

$$\begin{aligned}W_2&=\sum_k\int_{V_k}^{V'_k}n_kp_k\mathrm{d}V_k=-RT\sum_k\int_{p_k}^{p'_k}n_k\frac{\mathrm{d}p_k}{p_k}\\&=\varepsilon RT\left(4\ln\frac{p_{HCl}}{p'_{HCl}}+\ln\frac{p_{O_2}}{p'_{O_2}}\right).\end{aligned}$$

3. 然后我们缓慢地向 V_C 中添入 4ε 摩尔的 HCl，向 V_D 中添入 ε 摩尔的 O_2，并从 V_A 中取出 2ε 摩尔的 Cl_2，从 V_B 中取出 2ε

摩尔的 H_2O. 在此过程中所作的功计为

$$W_3=-\varepsilon RT \qquad (\text{过程 1 之逆}).$$

4. 使从第二个反应匣中取出的两种分离的气体 Cl_2 和 H_2O 通过等温的态变化回到它们原有的压强. 所作的功计为

$$W_4=-RT\sum_k\int_{p'_k}^{p_k}n_k\frac{dp_k}{p_k}=\varepsilon RT\left(2\ln\frac{p'_{Cl_2}}{p_{Cl_2}}+2\ln\frac{p'_{H_2O}}{p_{H_2O}}\right).$$

现在我们又回到了始态. 因为在两个反应匣中无变化, 所以, 根据热力学第二定律, 在此循环中所作的总功必定为零:

$$\begin{aligned}0&=W_1+W_2+W_3-W_4\\&=\varepsilon RT\left(4\ln\frac{p_{HCl}}{p'_{HCl}}+\ln\frac{p_{O_2}}{p'_{O_2}}-2\ln\frac{p_{Cl_2}}{p'_{Cl_2}}-2\ln\frac{p_{H_2O}}{p'_{H_2O}}\right).\end{aligned}$$

由此得到

$$\begin{aligned}&4\ln p_{HCl}+\ln p_{O_2}-2\ln p_{Cl_2}-2\ln p_{H_2O}\\&=4\ln p'_{HCl}+\ln p'_{O_2}-2\ln p'_{Cl_2}-2\ln p'_{H_2O}=\text{常数}.\end{aligned}$$

因为我们是在恒温下完成这一循环过程的, 所以上式中的常数仍然可能是温度的函数. 因此, 我们能够定义: 常数 $=\ln K(T)$.

一般地, 若 M_k 为气体 k 的化学符号, 并且有 ν_k 摩尔的气体 k 参与化学反应(若 ν_k 对应于生成分子的摩尔数, 则应取负值), 则反应方程为

$$\sum_{k=1}^{N}\nu_k M_k=0,$$

式中 $N=$ 参与反应的气体种类数. (在上例中: $\nu_1=2$, $\nu_2=2$, $\nu_3=-4$, $\nu_4=-1$; $M_1=Cl_2$, $M_2=H_2O$, $M_3=HCl$, $M_4=O_2$.)

平衡条件为

$$\sum_k\nu_k\ln p_k=\ln K(T)$$

或

$$\prod_{k=1}^{N}p_k^{\nu_k}=K(T).$$

因为在整个反应过程中，范托夫反应匣内的温度 T 和压强 p_k 保持恒定，所以我们可以用吉布斯函数

$$\Phi=E+pV-TS,$$

而且，因为 p 和 T 为恒量，故有

$$\Delta\Phi=\Delta E+p\Delta V-T\Delta S=0,$$

式中 $T\Delta S=\Delta Q=\Delta E+p\Delta V$. 若摩尔数 n_k 改变，则由于范托夫反应匣中的平衡并不受到它的干扰，所以上关系式仍然成立。令 Φ_k 为每摩尔气体 k 的吉布斯函数。由于化学反应，摩尔数 n_k 的改变为 $\Delta n_k=\varepsilon\nu_k$；并因 $\Phi=\sum\limits_k n_k\Phi_k$，于是我们有

$$\Delta\Phi=\sum_k\Delta n_k\Phi_k=\varepsilon\sum_k\nu_k\Phi_k=0.$$

由此，我们得到下列平衡条件：

$$\sum_k\nu_k\Phi_k=0.$$

对于理想气体，由于

$$\Phi_k=-c_{pk}T\ln T+RT\ln p_k-i_kRT+E_{0k},$$

我们得到

$$-\left(\sum_k c_{pk}\nu_k\right)T\ln T+RT\left(\sum_k\nu_k\ln p_k-\sum_k\nu_k i_k\right)+\sum_k\nu_kE_{0k}=0$$

或

$$\ln K(T)=\frac{1}{R}\ln T\sum_k c_{pk}\nu_k+\sum_k\nu_k i_k-\frac{1}{RT}\sum_k\nu_kE_{0k}.$$

定压反应热 Q_p 被定义为

$$Q_p=T\sum_k\nu_kS_k=-T\sum_k\nu_k\left(\frac{\partial\Phi_k}{\partial T}\right)_{p_k}=-T^2\sum_k\nu_k\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Phi_k}{T}\right).$$

取平衡条件 $\sum\limits_k\nu_k\Phi_k=0$ 对 T 的全导数，并应用下列公式

$$\left(\frac{\partial\Phi_k}{\partial p_k}\right)_T\frac{dp_k}{dT}=\frac{\partial}{\partial p_k}(RT\ln p_k)\frac{dp_k}{dT}=RT\frac{d}{dT}(\ln p_k),$$

我们得到

$$0=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\sum_k \nu_k \Phi_k=\sum_k \nu_k\left(\frac{\partial \Phi_k}{\partial T}\right)_{p_k}+\sum_k \nu_k\left(\frac{\partial \Phi_k}{\partial p_k}\right)_T \frac{\mathrm{d}p_k}{\mathrm{d}T},$$

或

$$\frac{Q_p}{RT^2}=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}[\ln K(T)].$$

我们也能以如下方式验证①这一公式。由关系式

$$\ln K(T)=\frac{1}{R}\ln T\sum_k \nu_k c_{pk}+\sum_k \nu_k i_k-\frac{1}{RT}\sum_k \nu_k E_{0k},$$

我们得到

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}[\ln K(T)]=\frac{1}{RT}\sum_k \nu_k c_{pk}+\frac{1}{RT^2}\sum_k \nu_k E_{0k}.$$

由关系式

$$Q_p=-T^2\sum_k \nu_k \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Phi_k}{T}\right)=-T^2\sum_k \nu_k\left[-\frac{c_{pk}}{T}-\frac{E_{0k}}{T^2}\right],$$

我们得到

$$\frac{Q_p}{RT^2}=\frac{1}{RT}\sum_k \nu_k c_{pk}+\frac{1}{RT^2}\sum_k \nu_k E_{0k}.$$ 证完.

利用卡诺循环，我们得到相同的结果．我们假定，压强为 p_k' 的第二个反应匣具有与第一个反应匣不同的温度 $T'=T+\Delta T$．对于理想气体我们有

$$S=-\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p=c_p\ln T-R\ln p+\text{常数}.$$

由此得出绝热的态方程 $S=$常数为

$$c_p\Delta T-RT\ln\frac{p+\Delta p}{p}=0.$$

为简便起见，下面我们将略去比 ΔT 更高阶的量．并且，我们仍然

① 英译本误为"导出"。——中译者注

用与第一个实验中相同的标记。

1. 我们给温度为 T 的反应匣添入 2ε 摩尔的 Cl_2 和 2ε 摩尔的 H_2O，并取出 4ε 摩尔的 HCl 和 ε 摩尔的 O_2。在此过程中所作的功为

$$W_1 = RT\varepsilon\sum_k \nu_k = \varepsilon RT.$$

2. 然后使气体 HCl 和 O_2 先后绝热地和等温地从态 (p_k, T) 到达态 (p'_k, T')。

(a) 绝热地从态 (p_k, T) 到达态 (p''_k, T')：

$$W_a = -\Delta E = -\varepsilon(4c_V^{HCl} + c_V^{O_2})\Delta T.$$

对于每一个别气体，我们有

$$R\ln\frac{p''_k}{p_k} = c_p^k\ln\frac{T'}{T} \infty c_p^k\frac{\Delta T}{T}.$$

(b) 等温地从态 (p''_k, T') 到达 (p'_k, T')：

$$W_b = -RT'\sum_k\int_{p''_k}^{p'_k} n_k\frac{dp_k}{p_k} = -\varepsilon RT'\left(4\ln\frac{p'_{HCl}}{p''_{HCl}} + \ln\frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}}\right)$$

$$= -\varepsilon RT'\left(4\ln\frac{p'_{HCl}}{p_{HCl}} + \ln\frac{p'_{O_2}}{p_{O_2}}\right) + \varepsilon RT'\left(4\ln\frac{p''_{HCl}}{p_{HCl}} + \ln\frac{p''_{O_2}}{p_{O_2}}\right)$$

式中最后一项近似地等于

$$\varepsilon(4c_p^{HCl} + c_p^{O_2})\Delta T.$$

从而我们求得 W_2 为

$$W_2 = W_a + W_b$$

$$= -\varepsilon RT'\left(4\ln\frac{p'_{HCl}}{p_{HCl}} + \ln\frac{p'_{O_2}}{p_{O_2}}\right) + \varepsilon[4(c_p^{HCl} - c_V^{HCl})$$

$$+ (c_p^{O_2} - c_V^{O_2})]\Delta T.$$

3. 我们给温度为 T' 的反应匣添入 4ε 摩尔的 HCl 和 ε 摩尔的 O_2，并取出 2ε 摩尔的 Cl_2 和 2ε 摩尔的 H_2O。我们有 $W_3 = -\varepsilon RT'$（过程 1 之逆，以 T' 代替 T）。

4. 我们使气体 Cl_2 和H_2O先后等温地和绝热地从态(p'_k, T')返回到态(p_k, T).

(a) 等温地从态(p'_k, T')到达态(p''_k, T'), 其中 p''_k 是这样选取的, 使得从态(p_k, T)出发的绝热线通过态(p''_k, T'). 于是有

$$W_a = -RT' \sum_k \int_{p'_k}^{p''_k} n_k \frac{dp_k}{p_k} = -\varepsilon RT'\left(-2\ln\frac{p'_{Cl_2}}{p''_{Cl_2}} - 2\ln\frac{p'_{H_2O}}{p''_{H_2O}}\right).$$

(b) 绝热地从态(p''_k, T')到达态(p_k, T), 则有

$$W_b = -\Delta E = -\varepsilon(2c_V^{Cl_2} + 2c_V^{H_2O})(-\Delta T).$$

对于每一个别气体我们再次有

$$R\ln\frac{p''_k}{p_k} \sim C_p^k \frac{\Delta T}{T}.$$

从而, 我们求得 W_4 为

$$W_4 = -\varepsilon RT'\left(-2\ln\frac{p'_{Cl_2}}{p_{Cl_2}} - 2\ln\frac{p'_{H_2O}}{p_{H_2O}}\right) - \varepsilon[2(c_p^{Cl_2} - c_V^{Cl_2}) + 2(c_p^{H_2O} - c_V^{H_2O})]\Delta T.$$

于是, 所作的总功为①

$$\begin{aligned} W &= W_1 + W_2 + W_3 - W_4 \\ &= \varepsilon RT'\left(2\ln\frac{p'_{Cl_2}}{p_{Cl_2}} + 2\ln\frac{p'_{H_2O}}{p_{H_2O}} - 4\ln\frac{p'_{HCl}}{p_{HCl}} - \ln\frac{p'_{O_2}}{p_{O_2}}\right), \\ &= \varepsilon RT' \sum_k \nu_k \ln\frac{p'_k}{p_k} = \varepsilon RT'[\ln K(T') - \ln K(T)]. \end{aligned}$$

因为我们已完成一个卡诺循环, 所以有

$$\frac{Q(T')}{T'} = \frac{Q(T)}{T} = \frac{W}{\Delta T}.$$

在恒压下, $Q(T')$归结为反应热:

$$Q(T') = \varepsilon Q_p \qquad (Q_p \text{为每一} \nu_k \text{摩尔的反应热}),$$

① 考虑到 W_2 的最后一项中的方括号$=5R$; W_4 的最后一项中的方括号$=4R$. ——中译者注

$$\frac{Q_p}{T'}=RT'\left[\frac{\ln K(T')-\ln K(T)}{\Delta T}\right]\sim RT'\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}[\ln K(T)].$$

证完.

应用卡诺循环时，我们不需要讨论反应匣中混合气体的热力学函数．而只需要考虑理想气体相对于半透膜的性质和混合气体的性质．

若 c_k 为压强为 p 时混合气体中气体 k 的浓度，则

$$p_k=c_kp,\qquad 式中\sum_k c_k=1.$$

于是，我们有

$$\ln K(T)=\sum_k \nu_k\ln p_k=\sum_k \nu_k\ln c_k+\ln p\sum_k \nu_k.$$

关于反应



$$Cl_2+H_2\rightleftharpoons 2HCl\qquad(\nu_1=1,\nu_2=1,\nu_3=-2)$$

和



$$I_2\rightleftharpoons 2I\qquad(\nu_1=1,\nu_2=-2),$$

存在着复杂的情况，这是由于在范托夫反应匣中反应生成物分解的缘故．在这些情况中，常常通过加入抗催化剂以延缓反应速度来消除这一困难．然而，这似乎是任意的和不令人满意的[A-11]，通过适当地应用对不同组分其作用不同的外力场，能推广范托夫所用的循环过程，使得引入非稳态或抗催化剂是多余的．

例如，让我们考察已经提到的关于碘的分解：



$$I_2\rightleftharpoons 2I.$$

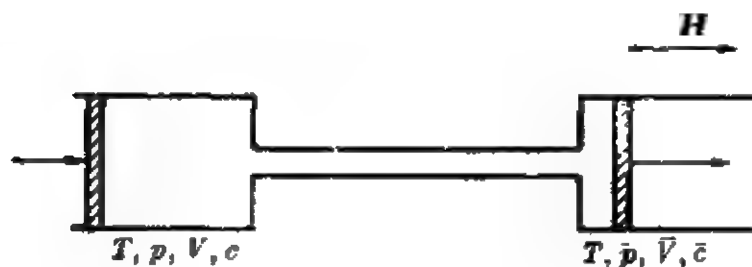


图 17.2

在此情况中，在右端的反应匣中引入场强为H的磁场是有用的，在磁场中顺磁碘原子 I 与抗磁碘分子I_2的表现不同. 的确，前者每摩尔具有的附加自由能为

$$F(H)-F(0)=-\frac{1}{2}\chi H^2,$$

式中 χ一般地是与温度相关的. 若磁化强度正比于场强

$$M=\chi(T)H,$$

则前式可由自由能的特性

$$dF=-SdT-pdV-MdH$$

导出. 这表明，在磁场中吉布斯函数 $\Phi=F+PV$ 满足下式

$$d\Phi=-SdT+Vdp-MdH.$$

记注：若磁场源包含在所考虑的系统之内，则所作的功由 $\delta W=+HdM$给出，而出现的热力学势为

$$F'=F+MH \text{ 和 } \Phi'=\Phi+MH,$$

而不是F 和Φ. 若仍用热力学函数 F 和 Φ，则不需要考虑磁场源. 在下面的讨论中，将考虑具有恒定场强(但具有数目可变的自由碘原子) 的循环过程. 在此过程中出现的各种数量的功 $H\Delta M$ 彼此相消.

设在左端的反应匣中，(场强为零，压强为 p，容积为 V，温度为 T) 总共有 N摩尔的碘；其中有 Nc 摩尔①的 I_2 分子和 $N(1-2c)$摩尔的自由碘原子($0\leqslant c\leqslant 1/2$). 设在右端的反应匣中的场强为 H，而温度 T 与左端反应匣的温度相同；并设对应于 N, p, V 和 c 的量分别为 $\bar{N}, \bar{p}, \bar{V}$ 和 $\bar{c}$.

由理想气体定律所预见的 I 原子的分压 p_1 和 I_2 分子的分压 p_2 分别满足下列诸方程：

$$p_1V=RTN(1-2c), \quad p_2V=RTNc,$$

---

① 这里及紧接着下文中的单位为中译者所加。——中译者注

以及

$$pV=(p_1+p_2)V=RTN(1-c);$$

而且，同样地有

$$\bar{p}_1\bar{V}=RT\bar{N}(1-2\bar{c}),\quad \bar{p}_2\bar{V}=RT\bar{N}\bar{c},$$

以及

$$\bar{p}\bar{V}=RT\bar{N}(1-\bar{c}).$$

为了下面的讨论，我们需要一个关于恒 T 时 $V\mathrm{d}p$ 的表达式. 首先我们有

$$V\mathrm{d}p=V(\mathrm{d}p_1+\mathrm{d}p_2)=NRT\left[(1-2c)\frac{\mathrm{d}p_1}{p_1}+c\frac{\mathrm{d}p_2}{p_2}\right].$$

引进两个辅助量

$$\mu_1=RT\ln p_1+f_1(T)\text{和}\ \mu_2=RT\ln p_2+f_2(T),\qquad [17.2]$$

式中的附加函数(只是温度的函数)暂时是任意的，于是我们有

$$V\mathrm{d}p=N(1-2c)\mathrm{d}\mu_1+Nc\mathrm{d}\mu_2(\text{对恒定 }T),\text{并且，同样地有}$$

$$\bar{V}\mathrm{d}\bar{p}=\bar{N}(1-2\bar{c})\mathrm{d}\bar{\mu}_1+\bar{N}\bar{c}\mathrm{d}\bar{\mu}_2(\text{对恒定}T).$$

现在我们必须求出混合气体的单原子和双原子组元的流体静(态)平衡条件；在理想气体的情况中，可认为这些组元是彼此独立的. 在连接两容器的连通管部位，场强 H 与位置的坐标 x 有关，因此，有一 x 方向的力

$$\frac{N(1-2c)}{V}\chi H\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}x}$$

作用在原子上；而通过分压的梯度 $-\mathrm{d}p_1/\mathrm{d}x$ 来维持平衡. 因为

$$N(1-2c)/V=p_1/RT,$$

所以我们有

$$\frac{\mathrm{d}p_1}{\mathrm{d}x}-\frac{p_1}{RT}\chi H\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}x}=0.$$

上式乘以 RT/p_1，并对之积分，则得到

$$RT\ln p_1-\frac{1}{2}\chi H^2=\text{常数},$$

或利用[17.2]式中引进的量 μ_1，则有

$$\mu_1-\frac{1}{2}\chi H^2=\text{常数},$$

因而有

$$\mu_1=\bar{\mu}_1-\frac{1}{2}\chi H^2. \qquad [17.3]$$

这里，假定沿连通管的温度是恒定的.

我们略去 I_2 分子的抗磁性，则可写出

$$p_2=\bar{p}_2, \qquad \mu_2=\bar{\mu}_2. \qquad [17.4]$$

Vdp 和 $\bar{V}d\bar{p}$ 的表达式以及流体静(态)平衡条件[17.3]和[17.4]两式已由吉布斯在其著作《*On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*(论非均匀物质的平衡)》一文中广泛地推广到任意物质.（该文首次发表于 1875—1878 年间，参见 *Collected Works of J. Willard Gibbs*, Vol.1.）① 关于这一问题，参阅 §18 和 §19.

在此以及下文中我们总是假定：在化学成分不变的情况中，化学反应的存在并不影响普遍的流体静(态)平衡条件.

现在我们已有充分的准备来讨论在上述两个反应匣中 I 原子和 I_2 分子间的化学平衡. 为此，我们假定在固定的压强 p 和 $\bar{p}$ 以及固定的温度 T 时，反应 $I_2 \rightleftharpoons 2I$ 将导致一定的浓度 c 和 $\bar{c}$，从而一定的分压；并假定这些浓度和分压是这样的②，使得流体静(态)平衡条件[17.3]和[17.4]两式与化学平衡是协调的.

若用一热槽来保持温度 T 恒定，并令两容器中的活塞无限缓慢地移动，使得两容积 V 和 $\bar{V}$ 之一减小，而另一容积增大，以至每

① 吉布斯首先用重力场作为外力场；然后他也考虑了电场。

② 德文原本中此处尚有一短句"在连通管存在时"。——中译者注

一时刻都保持平衡，则得到一个准静(态)(从而是可逆的)过程. 这意味着两压强 p 和$\bar{p}$以及浓度 c 和 $\bar{c}$ 保持恒定, 因此总满足[17.3]和[17.4]两式. 为了方便(虽然不是必要的), 假定始态有 $N=1$, $\bar{N}=0$, 而终态有 $N=0$, $\bar{N}=1$(反过来也一样), 因而使一摩尔的碘从左端的容器进入右端的容器(或反过来). 对于这样的可逆过程, 上面定义的势 Φ 保持恒定, 从而热力学平衡条件为

$$\Phi(T, p, c)=\overline{\Phi}(T, \bar{p}, \bar{c}), \quad N=\bar{N}=1. \qquad [17.5]$$

此时若考虑在H和T恒定时相邻的压强, 则给出

$$Vdp=\bar{V}d\bar{p}. \qquad [17.6]$$

记注: 也能用下述的可逆等温循环过程来例示这一问题.

首先, 使一摩尔的碘在恒压下从左端的容器进入右端的容器(浓度的可逆变化). 则功$=\bar{p}\bar{V}-pV$.

不用连通管而使右端的容器的容积变为 $\bar{V}+d\bar{V}$. 则功$=\bar{p}d\bar{V}$.

此后, 使一摩尔的碘从右端的容器再回到左端的容器中. 功$=-(\bar{p}+d\bar{p})(\bar{V}+d\bar{V})+(p+dp)(V+dV)$.

最后, 不用连通管而使左端的容器的容积从 $V+dV$ 变回 V. 则功$=-pdV$.

净功为 $Vdp-\bar{V}d\bar{p}$, 而根据热力学第二定律, 它必定为零.

根据 Vdp 和 $\bar{V}d\bar{p}$ 的普遍表达式(对于 $N=\bar{N}=1$), 我们有

$$(1-2c)d\mu_1+cd\mu_2=(1-2\bar{c})d\bar{\mu}_1+\bar{c}d\bar{\mu}_2;$$

而流体静(态)平衡条件表明

$$d\bar{\mu}_1=d\mu_1, \quad d\bar{\mu}_2=d\mu_2.$$

因此, 我们得到

$$(c-\bar{c})(2d\mu_1-d\mu_2)=0.$$

因为 $c\neq\bar{c}$(由流体静平衡条件得出 $c<\bar{c}$), 所以

$$\frac{d\mu_2}{d\mu_1}=2$$

和

$\mu_2-2\mu_1$ 只是温度的函数.

现在我们这样来规定在 μ_1 和 μ_2 的定义中出现的函数f_1和f_2，使得

$$\mu_2-2\mu_1=0, \qquad [17.7]$$

而在恒温T时

$$\mathrm{d}\Phi=V\mathrm{d}p=\mathrm{d}\mu_1=\frac{1}{2}\mathrm{d}\mu_2,$$

并通过要求

$$\Phi=\mu_1=\frac{1}{2}\mu_2 \qquad [17.8]$$

或

$$\Phi=RT\ln p_1+f_1(T)=\frac{1}{2}[RT\ln p_2+f_2(T)] \qquad [17.9]$$

而使 f_1 和 f_2 的定义成为唯一的. 利用[17.4]式，于是我们有

$$\overline{\Phi}=\Phi=RT\ln\bar{p}_1+f_1(T)-\frac{1}{2}\chi H^2=\frac{1}{2}[RT\ln\bar{p}_2+f_2(T)].$$

平衡常数K由下式定义

$$\ln K=2\ln p_1-\ln p_2, \quad K=\frac{p_1^2}{p_2}. \qquad [17.10]$$

利用[17.9]式，上式能写成

$$\ln K=\frac{f_2-2f_1}{RT}, \qquad [17.11]$$

它只是温度的函数，相应地有

$$\bar{K}=\frac{\bar{p}_1^2}{\bar{p}_2}\text{和}\ln\bar{K}=\ln K+2\frac{\frac{1}{2}\chi H^2}{RT}.$$

现在我们应用普遍的热力学公式

$$E+pV=-T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Phi}{T}\right)=\Phi-T\frac{\partial\Phi}{\partial T},$$

此式对 T 求导时，压强应保持恒定. 这一公式与[17.11]式联合在一起，只给出浓度 c 为 p 和 T 的隐函数；对于分压

$$p_1=p\frac{1-2c}{1-c}\text{和}\quad p_2=p\frac{c}{1-c}$$

也同样如此. 然而，若在对 T 求导之前，我们利用[17.9]式，并写出

$$\Phi=(1-2c)\left[RT\ln\left(p\frac{1-2c}{1-c}\right)+f_1(T)\right]$$

$$+c\left[RT\ln\left(p\frac{c}{1-c}\right)+f_2(T)\right],$$

于是，作为[17.11]式的结果，我们形式上有

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial c}\right)_{p,T}=0,$$

并且由此得出

$$E+pV=(1-2c)(-T^2)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{f_1}{T}\right)+c(-T^2)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{f_2}{T}\right).$$

只要上式中 $(1-2c)$ 和 c 的系数与 p 无关，则正量

$$Q_p=T^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\frac{f_2-2f_1}{T} \qquad [17.12]$$

便能看作使一摩尔的 I_2 在恒压时分解为两摩尔的 I 所需加入的热量. 相应地，在右端的反应匣中(场强为 H)我们有

$$\bar{E}+\bar{p}\bar{V}=(1-2\bar{c})\left[-T^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{f_1}{T}\right)+T^2\frac{1}{2}H^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\chi}{T}\right)\right]$$

$$+\bar{c}(-T^2)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{f_2}{T}\right);$$

因此，

$$\bar{Q}_p=Q_p+2\cdot\frac{1}{2}H^2T^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\chi}{T}\right). \qquad [17.13]$$

(我们可将居里定律 $\chi=C/T$ 代入上式；于是，$\bar{Q}_p<Q_p$.)

(关于与温度无关的定压比热,我们有

$$-T^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{f_1}{T}\right)=c_{p1}T+E_{01}$$

和

$$-T^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{f_2}{T}\right)=c_{p2}T+E_{02};$$

所以,

$$f_1=-c_{p1}T\ln T+E_{01}-i_1RT$$

和

$$f_2=-c_{p2}T\ln T+E_{02}-i_2RT,$$

正如我们所已知的.)

此外,由[17.11]和[17.12]两式可得下列熟知的方程

$$RT^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\ln K=Q_p \text{ 和 } \quad RT^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\ln\overline{K}=\overline{Q}_p. \quad [17.14]$$

因此,这里所考虑的可逆过程和外场中的流体静(态)平衡条件一起,足以确定部分离解的混合气体(I_2 和 I)的热力学性质(关于对非理想气体的推广见下文.)

我还要附加一些关于反应



$$H_2+Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$$

的短注,其中原子数

$$A_{Cl}=2N_{Cl_2}+N_{HCl}$$

和

$$A_H=2N_{H_2}+N_{HCl}$$

保持恒定. 只当不仅 p 和 T,而且商 A_{Cl}/A_H 也已给定时,参与反应的气体的浓度才由化学平衡唯一地确定. 所以,要使在所考虑的反应匣中化学成分保持不变,还必须满足另外一个条件. 然而,孤立的气体组元 Cl_2 和 H_2 都是稳定的,可设想对这些气体引进半透壁. 事实上,只对这些气体之一(例如 H_2)用半透壁就行了.

因此，我们首先考虑由两个分系统 a 和 b 组成的反应匣，而 a 和 b 由对 H_2 是半可透的壁隔开．在系统 a 中只有 H_2，而系统 b 包含 H_2、Cl_2 和 HCl 的平衡混合气体．a, b 两系统中的每一个都设有可移动的活塞．然而，总应该满足流体静(态)平衡条件

$$\mu_{H_2}^{a}=\mu_{H_2}^{b}, \qquad [17.15]$$

所以我们可以略去 μ_{H_2} 的指标 a 和 b．考虑 T 固定以及 Cl 和 H 的总原子数 A_{Cl} 和 A_H 固定的情况．于是，利用[17.15]式，我们得到整个反应匣的吉布斯函数(a和 b 贡献的总和)为

$$\begin{aligned}d\Phi&=V_a dp_a+V_b dp_b\\&=N_{H_2}d\mu_{H_2}+N_{Cl_2}d\mu_{Cl_2}+N_{HCl}d\mu_{HCl}.\end{aligned}$$

式中 N_{H_2} 为 a 和 b 中 H_2 的总摩尔数．(在下面的讨论中 N_{H_2} 的两部分并不分别出现．)

将第二个反应匣置于外力场中．(匣中两组成部分与第一个反应匣中的类型相同．)在这些力场中，这三种气体 H_2, Cl_2 和 HCl 的摩尔势能间存在着差别．我们以 $E_{pot,k}$ 代表这些势能，其中指标 k 能取三种值．对于 $k=H_2$，我们设想在反应匣的 a 和 b 两部分中 $E_{pot,H}$ 之值相等．

若用连通管将左端反应匣的 b 部分与右端反应匣的 b 部分连接起来，则流体静(态)平衡条件为

$$\bar{\mu}_k+E_{pot,k}=\mu_k, \qquad [17.16]$$

式中还是以符号上方的一横来表示属于右端反应匣的量．

我们可设想，左端反应匣的两个活塞和右端反应匣的两个活塞这样地移动，以至在所发生的不可逆过程中两反应匣的每一部分内的所有压强和浓度都保持恒定．(利用热库保持温度恒定；$A_H+\bar{A}_H$ 与 $A_{Cl}+\bar{A}_{Cl}$ 两个和在此过程中通常都是不变的．)因此，在此过程中左、右两反应匣的函数 Φ 与 $\bar{\Phi}$ 之和保持恒定．在下文中我们总是用带撇的符号表示终态的量值，而用不带撇的符号



图 17.3

表示始态的量值. 用这种表示法, 我们有

$$\Phi+\overline{\Phi}=\Phi'+\overline{\Phi}'. \qquad [17.17]$$

现在让我们考察在邻近压强 p_a+dp_a, p_b+dp_b, $\bar{p}_a+d\bar{p}_a$ 和 $\bar{p}_b+d\bar{p}_b$ 时的同一过程; 然而, 却令始态的 A_H, A_{Cl}, $\bar{A}_H$ 和 $\bar{A}_{Cl}$ 以及终态的 A'_H, A'_{Cl}, $\bar{A}'_H$ 和 $\bar{A}'_{Cl}$ 保持原值. 人们可象前文一样地设想: 也通过左、右反应匣彼此分开时的两个分过程, 将这两个具有恒定压强和浓度的过程合成一个循环过程①.

因为流体静(态)平衡条件表明 $d\mu_k=d\bar{\mu}_k$, 所以由 [17.16] 和 [17.17]两式得到

$$\sum_k(N_k+\bar{N}_k)\,d\mu_k=\sum_k(N'_k+\bar{N}'_k)\,d\mu_k. \qquad [17.18]$$

然而, 由于反应, 于是我们有(利用一个不确定的, 但肯定不等于零的量 λ)②

$$N'_{H_2}+\bar{N}'_{H_2}-(N_{H_2}+\bar{N}_{H_2})=\lambda,$$
$$N'_{Cl_2}+\bar{N}'_{Cl_2}-(N_{Cl_2}+\bar{N}_{Cl_2})=\lambda,$$

和

$$N'_{HCl}+\bar{N}'_{HCl}-(N_{HCl}+\bar{N}_{HCl})=-2\lambda.$$

(这只不过表示, 在整个过程中 $A_{Cl}+\bar{A}_{Cl}$ 和 $A_H+\bar{A}_H$ 的守恒.)

因此, 根据[17.18]式, 我们有

$$d\mu_{H_2}+d\mu_{Cl_2}-2d\mu_{HCl}=0.$$

---

① 这段话按德文原本译出。——中译者注

② 德文原本为"……一个不定的 $\lambda\neq0$"; 英译本为"……一个一定的 $\lambda\neq0$"。——中译者注

我们这样来选取包含在 μ_k 中的附加温度函数，使得这些 μ_k 本身也满足这一关系：

$$\mu_{H_2}+\mu_{Cl_2}-2\mu_{HCl}=0. \qquad [17.19]$$

此外，由这一条件得到，在 A_H, A_{Cl} 和 T 恒定时，对于整个左端的反应匣有

$$d\Phi=\frac{1}{2}(A_H d\mu_{H_2}+A_{Cl} d\mu_{Cl_2}),$$

(对于右端的反应匣也是类似的.)

于是，μ_k 中的附加温度函数由附加条件

$$\Phi=\frac{1}{2}(A_H\mu_{H_2}+A_{Cl}\mu_{Cl_2})$$

完全确定.

这里我们已这样地写出所有的关系式，使它们对于任意物质都是正确的(参见 §19). 只有分压 p_k 的概念和 μ_k 的特殊形式

$$\mu_k=RT\ln p_k+f_k(T)$$

是理想气体所特有的.

§18. 吉布斯变分法

吉布斯利用了闭合系虚的态变化. 他假设，对于稳定态的邻态，存在热力学函数. 关于熵的变化，我们必定有

$$(\Delta S)_{E,V}=S_{邻态}-S_{稳定态}\leqslant 0.$$

若 $(\Delta S)_{E,V}\geqslant 0$，则因熵是增长函数(热力学第二定律)，熵的变化能自发地发生；即，邻态将是稳定的. 因此，我们有下述定律：具有一定体积和内能的闭合系，倘若它的熵具有与给定的体积和内能对应的最大值，则系统处于平衡.

若一系统的 T 和 V 或 T 和 p 保持恒定，而不是 E 和 V 保持恒定，则我们分别有如下的不等式

$$(\Delta F)_{T,V} \geqslant 0 \quad 或 (\Delta \Phi)_{T,p} \geqslant 0.$$

所以，保持在给定温度、具有一定体积的闭合系，倘若它的自由能具有与其体积和温度对应的最小值，则系统处于平衡．而且，在定压和恒温时的闭合系处于平衡，倘若其吉布斯函数具有与这些条件对应的最小值．对于可逆的态变化，平衡条件为

$$(\delta S)_{E,V}=0, \quad (\delta F)_{V,T}=0, \quad (\delta \Phi)_{T,p}=0.$$

关于这些态是否稳定，则要由二级变分来决定．我们必定有

$$(\delta^2 S)_{E,V}<0, (\delta^2 F)_{V,T}>0, (\delta^2 \Phi)_{T,p}>0$$

即，二级变分必定为具有正确符号的定号二次形式

§19. 应用(初级变分)

a. 任意物质

设已给定某任意物质的吉布斯函数．若该物质是由 N_k 摩尔的基元物质 k 组成的，则有

$$\Phi=\Phi(T, p, N_1, N_2, \cdots, N_m).$$

对应于被假定为可能的反应的、在定压和恒温时的可能变分为

$$\nu_k e=\delta N_k.$$

Φ 的初级变分为

$$\delta \Phi=\sum_k\left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_k}\right)_{T,p} \delta N_k=e \sum_k \nu_k \mu_k,$$

式中

$$\mu_k=(\partial \Phi / \partial N_k)_{T,p}$$

称为**化学势**．因为由 $\Phi(T,p)=F(T,V)+pV$ 直接得到 $(\delta\Phi)_{T,p}=(\delta F)_{T,V}$，所以，我们也有

$$\mu_k=\left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_k}\right)_{T,p}=\left(\frac{\partial F}{\partial N_k}\right)_{T,V}.$$

利用 $\sum_k \nu_k \Phi_k=0$，从而得到普遍的平衡条件为

$$\sum_k \nu_k \mu_k = 0.$$

b. **齐性**

自由能和吉布斯函数分别为变量 V, N_k和变量 N_k的一次齐次函数:

$$F(T, \lambda V, \lambda N_k) = \lambda F(T, V, N_k),$$

$$\Phi(T, p, \lambda N_k) = \lambda \Phi(T, p, N_k).$$

若温度保持恒定,则由上式导出 F 的欧拉关系:

$$F = V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N_k} + \sum_k \left(\frac{\partial F}{\partial N_k}\right)_{T, V} N_k.$$

由于

$$dF = -p dV + \sum_k \mu_k dN_k,$$

我们有

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N_k} = -p \qquad 和\left(\frac{\partial F}{\partial N_k}\right)_{T, V} = \mu_k,$$

从而,

$$F = \sum_k \mu_k N_k - pV.$$

这允许我们令

$$F(T, V, N_k) = V f(T, n_k),$$

式中 $n_k = N_k/V = \rho_k/M_k$. (M_k=物质 k 的分子量.)于是,我们得到化学势为

$$\mu_k = \left(\frac{\partial F}{\partial N_k}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial f}{\partial_k}\right)_T.$$

在 T 和 p 恒定时, Φ 的欧拉关系为

$$\Phi = \sum_k N_k \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_k}\right)_{p, T}$$

或

$$\Phi=\sum_k \mu_k N_k.$$

一方面，

$$d\Phi=d(F-pV)=Vdp+\sum_k \mu_k dN_k,$$

而另一方面，

$$d\Phi=\sum_k \mu_k dN_k+N_k d\mu_k.$$

因此，我们得到重要关系(吉布斯)：

$$Vdp=\sum_k N_k d\mu_k \ (\text{对于一定的} \ T).$$

c. **理想气体**

令 $N=\sum_k N_k$ 为理想气体的混合气体的总摩尔数. 将分压写成

$$p_k=\frac{N_k}{N}p,$$

我们求得混合气体的吉布斯函数为

$$\Phi=\sum_k N_k\left(RT\ln p\frac{N_k}{N}-c_{pk}T\ln T-i_k RT+E_{0k}\right).$$

利用关系式

$$\frac{\partial}{\partial N_k}\left[\sum_i N_i \ln\frac{N_i}{N}\right]=\frac{\partial}{\partial N_k}\left[\sum_i N_i \ln N_i-N\ln N\right]$$
$$=\ln N_k-\ln N,$$

我们得到化学势为

$$\mu_k=\left(\frac{\partial\Phi}{\partial N_k}\right)=-c_{pk}T\ln T+RT\ln p\frac{N_k}{N}-i_k RT+E_{0k}.$$

因此，

$$\mu_k=RT\ln\frac{N_k}{N}p+f_k(T);$$

或，利用 $n_k=N_k/V\sim N_k p/N$，从而，

$$\mu_k=RT\ln n_k+\varphi_k(T).$$

$f_k(T)$ 和 $\varphi_k(T)$ 都只是温度的函数.

d. 半透壁

考察有半透壁的情形. 令在容积 V' 中有 N_1' 摩尔的物质 1，而在容积 V'' 中有 N_k'' 摩尔的物质 $k(k=1,2,3,\cdots,m)$. 令 V' 与 V'' 间的壁对物质 1 是可透过的. 整个系统被置于温度为 T 的无限大热库中. 因 T 和 V 是恒定的，所以我们应用自由能 $F(T,V,N_k)$. 在体积和温度恒定时的可能变分为

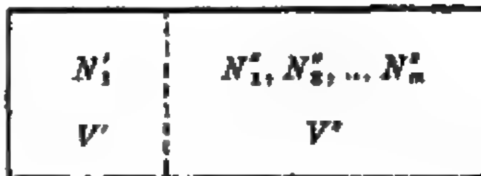


图 19.1

$$\delta F=\mu_1(n_1',0,0,\cdots,0)\delta N_1'+\mu_1(n_1'',n_2'',n_3'',\cdots,n_m'')\delta N_1''=0.$$

因为分子离开 V' 而进入 V''，所以必定有

$$\delta N_1'+\delta N_1''=0.$$

由这两个关系式，我们得到条件

$$\mu_1(n_1',0,0,\cdots,0)=\mu_1(n_1'',n_2'',n_3'',\cdots,n_m'').$$

这里不出现分压的概念，在此例中，可能变分为一实际反应. 对于理想气体，我们得到

$$\ln n_1'=\ln n_1'' \text{ 或 } n_1'=n_1'';$$

即，

$$N_1'/V'=N_1''/V''.$$

若我们定义 $p_1'=RTN_1'/V'$ 和 $p_1''=RTN_1''/V''$，它们实际上对应于分压，则我们得到

$$p'=p''.$$

e. 力场

现在我们考察在力场中的任意物质的混合物，并令 $f(n_1,n_2,$

$n_3, \cdots, n_m, T$）为单位体积的自由能. 组分物质的势能 $E_{k,\text{pot}}$ 正比于摩尔数 N_k. 于是，总自由能为

$$F\int_V \left[f(n_k, T) + \sum_k n_k E_{k,\text{pot}}(x) \right] \mathrm{d}V,$$

式中$n_k(x)$与位置有关. 相对于$n_k(x)$的变分，F 应取极小值；因此，

$$\delta F = \int_V \left[\left(\frac{\partial f}{\partial n_k} \right)_T + E_{k,\text{pot}}(x) \right] \delta n_k \mathrm{d}V = 0.$$

因为物质只能在力场中移动，而无任何损失①，所以

$$\int_V \delta n_k \mathrm{d}V = 0.$$

由上二关系式得

$$\left(\frac{\partial f}{\partial n_k} \right)_T + E_{k,\text{pot}}(x) = \text{常数} = \alpha_k$$

或

$$\mu_k(n_1, n_2, n_3, \cdots, n_m) + E_{k,\text{pot}}(x) = \alpha_k.$$

这是推广的气压计公式，它最初由吉布斯对重力场的情况导出.

f. 渗压

吉布斯变分法能非常普遍地应用于溶液②. 用 1 表示溶剂，而用 2 表示溶质. 令 V_0 中有 N_1^0 摩尔的溶剂，而V 中有由 N_1 摩尔的溶剂和 N_2 摩尔的溶质组成的溶液. 用只对溶剂是可渗透的半透膜将它与 V_0 隔开. 于是V 中的浓度为

纯溶剂	溶液
N_1^0	N_1+N_2
p_0 V_0	p V

图 19.2

$c = N_2/N_1$（溶质的摩尔数除以溶剂的摩尔数）.

有半透膜时，平衡条件为

---

① 意即任何物质都不会漏失。——中译者注

② f 和 g 两小节的参考文献：J. W. Gibbs, *Nature* 55, 461 (1897)；以及"Semipermeable Films and Osmotic Pressure," *Collected Works of J. Willard Gibbs*, Vol. 1, p. 413.

$$\mu_1(p_0, N_1^0, 0) = \mu_1(p, N_1, N_2).$$

因为吉布斯函数是一次齐次函数，我们可写成

$$\Phi(T, p, N_1, N_2) = N_1 f(T, p, c) \quad 和 \quad \Phi_1^0 = N_1^0 f(T, p, 0).$$

所以，

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_1}\right)_{N_2} = f - c\left(\frac{\partial f}{\partial c}\right) \qquad 和 \mu_2 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_2}\right)_{N_1} = \left(\frac{\partial f}{\partial c}\right).$$

若 π 为渗压，则平衡条件为

$$\mu_1(p_0 + \pi, c) = \mu_1(p_0, 0), \quad 式中\ p = p_0 + \pi.$$

可将这一关系式变换为

$$\mu_1(p_0, 0) - \mu_1(p_0 + \pi, 0) = \mu_1(p_0 + \pi, c) - \mu_1(p_0 + \pi, 0).$$

因为 $(\partial \Phi / \partial p)_T = V$ 和 $(\partial \Phi / \partial N_1)_{T,p} = \mu_1$，从而 $(\partial \mu_1 / \partial p)_T = (\partial V / \partial N_1)_{T,p}$. 对于 $c = 0$，即，若 V 中只有溶剂，则

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{N_1}.$$

因此，

$$\begin{aligned}
&\mu_1(p_0 + \pi, 0) - \mu_1(p_0 + \pi, c) \\
&= -\mu_1(p_0, 0) + \mu_1(p_0 + \pi, 0) \\
&= \int_{p_0}^{p_0 + \pi} \frac{V}{N_1} \mathrm{d}p.
\end{aligned}$$

若忽略溶剂的可压缩性，则得到

$$[\mu_1(p_0 + \pi, 0) - \mu_1(p_0 + \pi, c)] \sim \left(\frac{V}{N_1}\right)\pi = \left(\frac{M_1}{\rho_1}\right)\pi.$$

化学势对浓度 c 的相关性不能由热力学来确定.

g. 溶液与溶质蒸汽间的平衡

若溶质是挥发性的，则溶质蒸汽与溶液之间存在平衡，若 $\overline{p}$ 为蒸汽压，则

$$\mu_2(p, c) = \mu_2(\overline{p}) = \left(\frac{\partial f}{\partial c}\right).$$

根据理想气体定律，我们有

$$\mu_2(\bar{p})=RT\ln\bar{p}+f(T)\qquad(\text{气体的化学势}).$$

因此

$$\left(\frac{\partial f}{\partial c}\right)=RT\ln\bar{p}+f(T).$$

应用亨利经验定律

$$\bar{p}=\alpha c(1+\varkappa c+\cdots),$$

我们得到

$$\left(\frac{\partial f}{\partial c}\right)=A_1+RT\ln c+RT\ln(1+\varkappa c+\cdots).$$

积分，给出

$$f=A_0+A_1c+RT(c\ln c-c)+RT\left(\frac{\varkappa}{2}c^2+\cdots\right);$$

由此导出

$$\mu_1=f-c\left(\frac{\partial f}{\partial c}\right)=A_0-RTc-RT\frac{\varkappa}{2}c^2-\cdots$$

$$=A_0-RTc\left(1-\frac{\varkappa}{2}c+\cdots\right),$$

式中 $A_0, A_1, \cdots, \varkappa$ 可能是 p 和 T 的函数．于是，我们有

$$\mu_1(p_0+\pi,0)-\mu_1(p_0+\pi,c)=\frac{V}{N_1}\pi$$

$$=\frac{M_1}{\rho_1}\pi=RTc\left(1+\frac{\varkappa}{2}c+\cdots\right),$$

或

$$\pi=\frac{RTcN_1}{V}\left(1+\frac{\varkappa}{2}c+\cdots\right).$$

式中 $RTcN_1/V=RTN_2/V$ 为（具有与溶液相同体积，与溶质相同分子数的）理想气体的压强．

***h.* 溶液与溶剂蒸汽间的平衡**

当然，在溶剂蒸汽与溶液间也存在平衡。令 $\hat{p}$ 为溶剂汽压，我们有①

$$\mu_1(p, c)=\mu_{1v}(\hat{p}).$$

纯溶剂与其蒸汽之间有如下的关系

$$\mu_1(p, 0)=\mu_{1v}(p).$$

因此，

$$\mu_1(p, c)-\mu_1(p, 0)=\mu_{1v}(\hat{p})-\mu_{1v}(p)$$

$$=\int_p^{\hat{p}}\left(\frac{V}{N_1}\right)\mathrm{d}p=RT\ln\frac{\hat{p}}{p}.$$

根据渗压的定义，应有

$$\mu_1(p, c)=\mu_1(p-\pi, 0).$$

所以

$$\mu_1(p, c)-\mu_1(p, 0)=\mu_1(p-\pi, 0)-\mu_1(p, 0)$$

$$=RT\ln\frac{\hat{p}}{p}.$$

忽略溶液的可压缩性，我们有

$$\mu_1(p-\pi, 0)-\mu_1(p, 0)=\int_p^{p-\pi}\left(\frac{V}{N_1}\right)\mathrm{d}p$$

$$=-\left(\frac{V}{N_1}\right)\pi=RT\ln\frac{\hat{p}}{p},$$

或

$$\left(\frac{V}{N_1}\right)\pi=RT\ln\frac{p}{\hat{p}};$$

即

$$p>\hat{p}.$$

上述公式给出渗压与由以溶液代替纯溶剂所引起的蒸汽压变化之间的关系。根据这一公式，沸点与凝固点的变化能够作为渗压

① 符号的下标 v 代表蒸汽。——中译者注

的函数来计算.

i. 球面外①的蒸汽压

我们考察一个半径为 r 的球，其每立方厘米包含 n 摩尔的流体. 在恒压时，我们假定 n 为恒量. 于是，

$$A=4\pi r^2,\quad dA=8\pi r dr,$$

$$N=n\frac{4\pi}{3}r^3,\quad dN=n4\pi r^2 dr,\quad dA=\frac{2}{nr}dN.$$

令 γ 为表面张力. 于是，

$$\delta W=p dV-\gamma dA.$$

利用 $\overline{\Phi}=\Phi+\gamma A$，我们得到②

$$d\overline{\Phi}=-S dT+V dp+\mu dN+\gamma dA,$$

$$(\delta\overline{\Phi}_l)_{T,p}=\mu_l(p)\delta N_l+\gamma dA=\left[\mu_l(p)+\gamma\frac{2}{nr}\right]\delta N_l,$$

$$(\delta\overline{\Phi}_v)_{T,p}=\mu_v(p)\delta N_v.$$

由于 $\delta(N_l+N_v)=0$，我们有

$$\delta(\overline{\Phi}_l+\overline{\Phi}_v)_{T,p}=\left[\mu_l(p)+\gamma\frac{2}{nr}-\mu_v(p)\right]\delta N_l=0$$

和

$$\mu_l(p')+\gamma\frac{2}{nr}=\mu_v(p').$$

式中 p' 应代表球面外的蒸汽压. 这一公式也能由下列两式导出：

$$\delta(F_l+F_v)_{T,V}=0 \text{ 和 } \delta(V_l+V_v)=0.$$

取 $r\to\infty$ 的极限，我们得到，对于平表面（蒸汽压为 p）有

$$\mu_l(p)=\mu_v(p).$$

因此，

$$\gamma\frac{2}{nr}=[\mu_v(p')-\mu_l(p')]-[\mu_v(p)-\mu_l(p)];$$

---

① über, above, 指球表面上紧外。——中译本编注

② 以下各式中符号的下标 l 代表流体。——中译者注

或用摩尔体积 v 表示，则有

$$\gamma\frac{2}{nr}=\int_{p}^{p'}(v_v-v_l)\mathrm{d}p.$$

这个方程是精确的.

此外，关于理想气体和不可压缩流体，则有

$$\gamma\frac{2}{nr}=RT\ln\frac{p'}{p}-v_l(p'-p).$$

因此，蒸汽压 p' 与半径 r 相关．在恒压 p 时，r 越小，p' 越大(因为公式右端对 p' 的导数为 $RT/p'-v_l=v_v-v_l>0$).

§20. 关于二级变分的注释

设体积为 V 的单相系由一假想壁分成体积为 V_1 和 V_2的两个固定部分．我们要来求稳定平衡条件，我们有

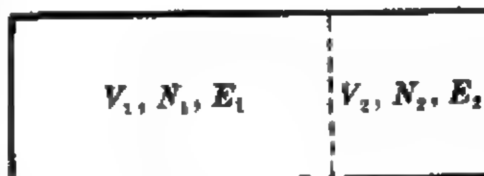


图 20.1

$$V_1+V_2=V,\quad N_1+N_2=N,$$

$$E_1+E_2=E,\ 和\ S_1+S_2=S.$$

初级变分为

$$\delta S=\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)\mathrm{d}E_1+\left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)\mathrm{d}E_2+\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)\mathrm{d}N_1+\left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)\mathrm{d}N_2=0,$$

其附加条件为

$$\mathrm{d}E_1+\mathrm{d}E_2=0\ 和\ \mathrm{d}N_1+\mathrm{d}N_2=0.$$

因此，平衡条件为

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)=\left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right) \qquad [20.1]$$

和

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)=\left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right). \qquad [20.2]$$

由[20.1]式得到 $T_1=T_2$。

由于 S 具有齐性，$S(\lambda V,\lambda E,\lambda N)=\lambda S(V,E,N)$，所以我们有

$$S=V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)+E\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)+N\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)$$

或

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)=\frac{1}{N}\left[S-V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)-E\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)\right].$$

对于单相系，$dS=(dE+pdV)/T$；即

$$\partial S/\partial V=p/T \text{ 和 } \partial S/\partial E=1/T.$$

所以，

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)=\frac{1}{N}\left[S-\frac{pV}{T}-\frac{E}{T}\right]=-\frac{\Phi}{NT}.$$

因此，由[20.2]式得到

$$\Phi_1/N_1T_1=\Phi_2/N_2T_2 \text{ 或 } \Phi_1/N_1=\Phi_2/N_2;$$

即，

$$p_1=p_2.$$

上面这些关系对于稳定平衡是必要的，但并非充分的．所以，我们还必须考察二级变分．我们必定有

$$\delta^2S=\sum_i\delta^2S_i=2\sum_i\left\{\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2S_i}{\partial E_i^2}\right)(dE_i)^2+\left(\frac{\partial^2S_i}{\partial E_i\partial N_i}\right)dE_idN_i+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2S_i}{\partial N_i^2}\right)(dN_i)^2\right\}\leqslant 0,$$

以及附加条件

$$(dE_1)^2=(dE_2)^2,\ dE_1dN_1=dE_2dN_2 \text{ 和 } (dN_1)^2=(dN_2)^2.$$

由于在平衡态中量

$$N_i\frac{\partial^2S_i}{\partial E_i^2},\ N_i\frac{\partial^2S_i}{\partial E_i\partial N_i} \text{和 } N_i\frac{\partial^2S_i}{\partial N_i^2}$$

与 i 无关，所以我们能引进下列各量：每摩尔内能 $e=E/N=E_i/N_i$；每摩尔体积 $v=V/N=V_i/N_i$；每摩尔熵 $S(e,v)=S/N=S_i/N_i$.

于是，我们得到

$$\delta^2 S=2N\left\{\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e^2}\right)(\mathrm{d}e)^2+\left(\frac{\partial^2 s}{\partial e\partial v}\right)\mathrm{d}e\mathrm{d}v+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2}\right)(\mathrm{d}v)^2\right\}$$
$$\leqslant 0.$$

在下文中，我们仍将 s, e, v 写成 S, E 和 V；对此，我们必须牢记这些量是属于一摩尔的量．用这个新表示法，稳定性条件则为

$$\delta^2 S=2\left\{\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)(\mathrm{d}E)^2+\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E\partial V}\right)\mathrm{d}E\mathrm{d}V+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)(\mathrm{d}V)^2\right\}$$
$$\leqslant 0.$$

我们希望用自由能 F 写出这个表达式：

$$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V,\qquad E=F-T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V,$$

$$\mathrm{d}S=-\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)\mathrm{d}T-\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T\partial V}\right)\mathrm{d}V,$$

$$\mathrm{d}E=-T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)\mathrm{d}T+\left[\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T-T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T\partial V}\right)\right]\mathrm{d}V.$$

由

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E=-\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E-\frac{\partial^2 F}{\partial T\partial V}$$

和

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T-\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T\partial V}\right),$$

得到

$$(\mathrm{d}V=0),\ \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V=\frac{1}{T}\text{和}\ (\mathrm{d}E=0),\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E=-\frac{1}{T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T.$$

应用关系式

$$\mathrm{d}\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)=\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)\mathrm{d}E+\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E\partial V}\right)\mathrm{d}V$$

和

$$\mathrm{d}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)=\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V\partial E}\right)\mathrm{d}E+\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)\mathrm{d}V,$$

我们能写出

$$\delta^2 S = \mathrm{d}\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)\mathrm{d}E + \mathrm{d}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)\mathrm{d}V$$

$$= \mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)\left\{-T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)\mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) - T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right)\right]\mathrm{d}V\right\}$$

$$+ \mathrm{d}\left[-\frac{1}{T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)\right]\mathrm{d}V$$

$$= \left\{\frac{\mathrm{d}T}{T}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)\mathrm{d}T - \frac{\mathrm{d}T}{T^2}\left[\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) - T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right)\right]\mathrm{d}V\right\}$$

$$+ \left\{\left[\frac{\mathrm{d}T}{T^2}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right)\mathrm{d}T\right]\mathrm{d}V - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)(\mathrm{d}V)^2\right\}$$

$$= \frac{1}{T}\left\{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)(\mathrm{d}T)^2 - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)(\mathrm{d}V)^2\right\}$$

$$= -\frac{1}{T}\left\{\frac{c_v}{T}(\mathrm{d}T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T(\mathrm{d}V)^2\right\} \leqslant 0.$$

由此，我们得到下列平衡条件：

$$\text{对 } V = \text{常数}, \ c_v \geqslant 0;$$

$$\text{对 } T = \text{常数}, \ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \leqslant 0.$$

§21. 温差电问题

由于这些效应是不可逆过程，所以它们部分地被排除在热力学领域之外．统计诠释是可能的；然而它又超出了唯象热力学的范畴．

a. 汤姆孙效应

若一导线中通过电流 J，且该导线的两端存在温度差 ΔT，则每秒产生的热量①为

$$Q = \tau \Delta T J.$$

① 德文原本此处尚有一短句：(附加于焦耳热)。——中译者注

根据物质的种类，τ 可能取正值或负值．这一过程是可逆的．

b. 珀耳帖效应

若两种金属的界面有电流 J 通过，则每秒产生热量 $Q=\pi J$．珀耳帖常数 π 与温度 T 相关．

c. 温差电动势

在两种金属的焊接处，产生一电动势

$$E_{12}(T)=E_2-E_1,$$

设有两条不同的导线，将它们的两端 A 和 B 彼此焊接起来．令焊接点 A 的温度为 $T+\mathrm{d}T$，而另一焊接点 B 的温度为 T．在 A 处产生一电动势 $E_{12}+\mathrm{d}E_{12}$，而在 B 处产生一电动势 E_{21}．在 A 处每单位电流（强度）每秒① 吸收了珀耳帖热 $\pi+\mathrm{d}\pi$，而在 B 处每单位电流（强度）每秒放出了珀耳帖热

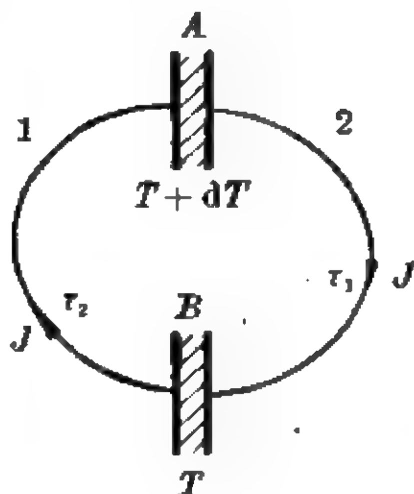


图 21.1

π．由于汤姆孙效应，两导线中每单位电流（强度）每秒产生的热量计为 $(\tau_2-\tau_1)\mathrm{d}T$．因为系统的内能不变，所以，根据热力学第一定律，每单位电流（强度）所作之功的量值必定等于每单位电流（强度）所吸收的热的量值．由于单位电流（强度）每秒所作之功的量值等于 A 与 B 两点间的电势差，因此我们有

$$\mathrm{d}E=\mathrm{d}\pi+(\tau_2-\tau_1)\mathrm{d}T,$$

或

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}=\frac{\mathrm{d}\pi}{\mathrm{d}T}+(\tau_2-\tau_1).$$

从 T_1 积分到 T_2，得

① 原文为“每单位电流吸收了…”；下文同此。——中译者注

$$E(T_2)-E(T_1)=\pi(T_2)-\pi(T_1)+\int_{T}^{T_2}(\tau_2-\tau_1)\mathrm{d}T.$$

若将整个过程看作是可逆的(这不是严格正确的)，则我们可应用热力学第二定律；由于

$$\oint(\delta Q)/T=0,$$

从而得到

$$\frac{\pi(T_2)}{T_2}-\frac{\pi(T_1)}{T_1}+\int_{T_1}^{T_2}(\tau_2-\tau_1)\frac{\mathrm{d}T}{T}=0.$$

由于 T_1 和 T_2 是接近相等的温度，所以我们可求导而得到

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\pi}{T}\right)+\frac{\tau_2-\tau_1}{T}=0.$$

同热力学第一定律的结果合在一起，我们有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\pi}{T}\right)+\frac{1}{T}\left[\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}-\frac{\mathrm{d}\pi}{\mathrm{d}T}\right]=0$$

或

$$-\left(\frac{\pi}{T^2}\right)+\frac{1}{T}\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}\right)=0.$$

此式准确地给出汤姆孙所求得的关系

$$\frac{\pi}{T}=\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}.$$

还有

$$(\tau_2-\tau_1)=-T\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\pi}{T}\right)=-T\left(\frac{\mathrm{d}^2E}{\mathrm{d}T^2}\right).$$

实际上，这一关系的推导是错误的；然而，(正如我们能根据统计的观点所求得的一样）这个结果是正确的①．仿效玻耳兹曼的方法，我们能用热力学严格地导出②

---

① L. Onsager, *Phys. Rev.* 37, 405(1931) *and* *Phys. Rev.* 38, 2265(1931). 以及 H. B. G. Casimir, *Rev. Mod. Phys.* 17, 343(1945).

② L. Boltzmann, *Wien. Ber.* 96, 1258(1887).

$$\left[\frac{dE}{dT}-\frac{\pi}{T}\right]^2 \leqslant \frac{4}{T}\overline{\left(\frac{\lambda}{\sigma}\right)},$$

式中

$$\overline{\left(\frac{\lambda}{\sigma}\right)} \equiv \left[\sqrt{\frac{\lambda_1}{\sigma_1}}+\sqrt{\frac{\lambda_2}{\sigma_2}}\right]^2,$$

其中 λ=热导率，而 σ=电导率。

第四章　能斯脱热定理

§22. 能斯脱热定理

能斯脱热定理论述在接近绝对零度时热力学函数的性状．众所周知，热力学第二定律在确定熵时有一个任意的附加常数．这一常数将由能斯脱热定理合理地标准化．

让我们首先考虑自由能：

$$F=E+T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right),\qquad \Delta F=\Delta E+T\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}.$$

由此得到

$$\lim_{T\to 0}(\Delta F-\Delta E)=0.$$

能斯脱要求更严格的条件

$$\lim_{T\to 0}\frac{\Delta F-\Delta E}{T}=0.$$

由此，得到等效的关系

$$\lim_{T\to 0}\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}=0\ ,\qquad \lim_{T\to 0}\frac{\partial(\Delta \Phi)}{\partial T}=0,$$

且更有

$$\lim_{T\to 0}\Delta S=0.$$

这是能斯脱定理的较狭义表述；它表明，在绝对零度时所有熵的变化都为零．由普朗克提出的能斯脱定理的推广表述为：在关系式 $\lim\limits_{T\to 0}\Delta S=0$ 中 Δ 可以略去；$S_0=\lim\limits_{T\to 0}S$ 应该是有限的和普适的．熵常数的合理的标准化由下式给出：

$$\lim_{T\to 0}S=0;$$

即，所有纯物质的熵在绝对零度($T=0$)时具有零值. 由这一要求得出：在绝对零度时所有物质的熵必定为零. 这是因为，根据能斯脱(定理)，在绝对零度时，由某些纯物质构成一物质所引起的熵的变化 ΔS 为零.

由 $\lim\limits_{T\to0}S=0$，得知[①] $\lim\limits_{T\to0}(\partial S/\partial V)_T$ 和 $\lim\limits_{T\to0}(\partial S/\partial p)_T$ 与所有参量无关，因而同样可令它们为零：

$$\lim_{T\to0}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=0 \quad 和 \quad \lim_{T\to0}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=0.$$

由此得出

$$\lim_{T\to0}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T\partial V}\right)=0 \quad 和 \quad \lim_{T\to0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=0.$$

类似地有

$$\lim_{T\to0}\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T\partial p}\right)=0 \quad 和 \quad \lim_{T\to0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=0.$$

由此还得到[②]

$$\lim_{T\to0}(c_p-c_V)=0;$$

即，$T=0$ 时，必有 $c_p=c_V$. 由

$$c_V=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V,\ c_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad 和 \quad \lim_{T\to0}S=0$$

得

$$S=\int_0^T\frac{c_V}{T}\mathrm{d}T \quad 或 \quad S=\int_0^T\frac{c_p}{T}\mathrm{d}T.$$

能斯脱热定理的广义表述：上列两积分存在. 若 $\lim\limits_{T\to0}c_V$ 存在，则对于 $T=0$，必定有 $c_p=c_V=0$. 因为

$$S=-(\partial F/\partial T)_V \quad 和 \quad S=-(\partial \Phi/\partial T)_p,$$

从而得到

---

① 下文英译本与德文原本有出入；按德文本译出。——中译者注

② 参见[12.7]式。

$$F=-\int_0^T dT'\int_0^{T'}\frac{c_V(T'',V)}{T''}dT''+E_0(V)$$

和

$$\Phi=-\int_0^T dT'\int_0^{T'}\frac{c_p(T'',p)}{T''}dT''+E_0+pV_0.$$

§ 23. 绝对零度的不可达到性

绝对零度不可达到性的要求包含在能斯脱定理中；然而它不如能斯脱定理充分．因为每一过程都能分解为绝热和等温过程，所以，为了证明不可达到性，只要证明不可能通过绝热的态变化达到绝对零度就够了．按照能斯脱定理，不存在这样的绝热线，沿着它能够达到绝对零度．由于在绝对零度时绝热线 $S=0$ 与等温线 $T=0$ 相合，所以不存在 $S=$常数$\neq 0$ 的绝热线能与对应于等温线 $T=0$ 的绝热线 $S=0$ 相交．因此，不可能通过绝热的态变化达到绝对零度．

每摩尔理想气体的熵为

$$S=c_V\ln T+R\ln V+a=R\ln(VT^{\frac{c_V}{R}})+a.$$

在 $T=0$ 时，对于有限态变化，S 不通过零值．这似乎满足能斯脱定理．然而，由于

$$\lim_{T\to 0}[S(T,V_2)-S(T,V_1)]=R\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)\neq 0,$$

这是不对的．尽管在此情况中绝对零度是不可达到的，然而并不满足能斯脱定理．但人们不能因此而怀疑能斯脱定理．相反地，我们必须认为它是正确的，并且同时假设，在非常低的温度(在绝对零度的邻近)时，上列关于理想气体的方程不再成立；即，理想气体变为简并的．量子理论证实了这一假设．

第五章　气体分子运动论

关于物质的原子结构，必须假设物质的最小组元原子和分子，不是静止的而是运动着的．当然；这一运动是不能直接观察到的；然而，它的存在由布朗运动显示出来．因此，首先由克朗尼格，后来由麦克斯韦和克劳修斯建立了如下的假说：热能与分子或原子的动能等同．所以，人们可以说热量是无序形式的能量．玻耳兹曼引入了"态的几率"的概念，并把它同熵联系起来．熵只能增加的定律与下面的陈述是等同的：态变化时，系统只能过渡到较可几的态．

将物质的各种聚集态① 区分如下：

气态：除碰撞外，分子的运动是不受力的作用的（略去外力场）．

固态：原子相对于平衡位形而振动．

液态：因为总有大量分子相互作用，所以匀速运动和平衡位形都不是好的近似．

与液体理论（尚未充分奠定基础）相反，目前气体理论和固体结构理论都有了很大的进展．

利用理想气体，我们可以作如下的假设：

1．两自由分子的平均间距比分子的线度大很多．

2．分子的平均势能比其动能小很多，因此我们可以忽略它．

我们将假设气体由刚性小球构成．然而，结果表明，大多数结果与具体模型无关．

① 英译本仅称为"态"。——中译者注

§ 24. 压强的计算

我们来计算理想气体分子作用在完全弹性壁上的压强. 令 $f(v_1, v_2, v_3)\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2\mathrm{d}v_3$ 为速度 (v_1, v_2, v_3) 在 v_1 至 $v_1+\mathrm{d}v_1$, v_2 至 $v_2+\mathrm{d}v_2$ 和 v_3 至 $v_3+\mathrm{d}v_3$ 范围内的分子所占的分数. 并令 f 按下式归一化:

$$\int f\mathrm{d}^3v=1,$$

式中

$$\mathrm{d}^3v=\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2\mathrm{d}v_3.$$

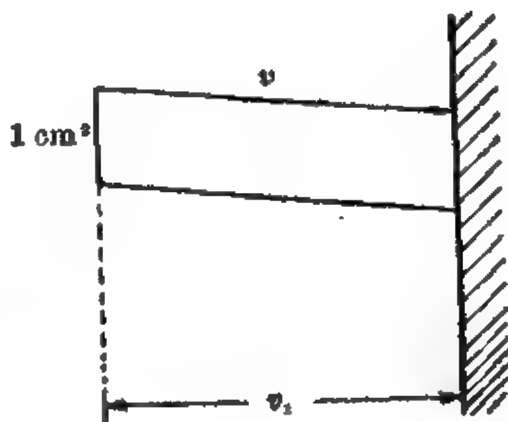


图 24.1

压强由单位时间内传递给单位面积的壁上的动量给出. 速度在 v_1 至 $v_1+\mathrm{d}v_1$, v_2 至 $v_2+\mathrm{d}v_2$ 和 v_3 至 $v_3+\mathrm{d}v_3$ 范围内, 并且每秒击中 1 厘米² 的壁的分子处于容积为 v_1 的一圆柱中(参见图 24.1). 所以, 这些分子的个数为 $nv_1 f(v_1, v_2, v_3)\mathrm{d}^3v$, 其中 n 为每立方厘米中的分子数. 每一分子传递给壁的动量为 $2mv_1$; 所以, 在圆柱内的所有分子传递给壁的总动量为 $2mv_1^2 nf(v_1, v_2, v_3)\mathrm{d}^3v$. 因此, 压强 p 的值为

$$p=2mn\int_{v_1>0} v_1^2 f(v_1, v_2, v_3)\mathrm{d}^3v.$$

若我们假设 f 为 v_1 的偶函数, 即, $f(-v_1, v_2, v_3)=f(v_1, v_2, v_3)$, 则

$$p=mn\int v_1^2 f(v_1, v_2, v_3)\mathrm{d}^3v.$$

我们定义 v_1^2 的平均值 $\overline{v_1^2}$ 为

$$\overline{v_1^2}=\int v_1^2 f(v_1, v_2, v_3)\mathrm{d}^3v.$$

按这一定义, 我们有

$$p = mn\overline{v_1^2}.$$

这一结果与壁的本性无关．若给定一任意的壁，那么，通过附加一假想曲面而使它成为一闭合曲面①．我们能定义一个动量张量为

$$T_{ik} = nm\overline{v_i v_k}.$$

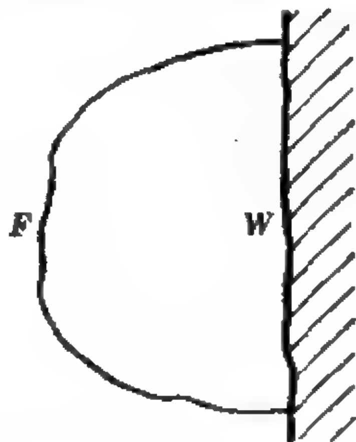


图 24.2

于是，每单位时间通过假想曲面 F 而被输运的动量的第 i 分量为②

$$\int_F \sum_k T_{ik} \cos(\widehat{N, x_k}) \mathrm{d}f,$$

式中 N 为 $\mathrm{d}f$ 的外法线．

压强以张量 p_{ik} 表示的一个类似的表达式对壁 W 也是成立的．考虑由 F 和 W 所包围的体积内动量的平衡，我们得到

$$\int_F \sum_k T_{ik} \cos(\widehat{N, x_k}) \mathrm{d}f + \int_W \sum_k p_{ik} \cos(\widehat{N, x_k}) \mathrm{d}f$$

$$+ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int nm\bar{v}_i \mathrm{d}V = 0. \qquad [24.1]$$

若将 $\boldsymbol{A} = \boldsymbol{a}\varphi$（$\boldsymbol{a}$ = 恒矢）代入高斯定理

$$\int \boldsymbol{A} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{f} = \int \mathrm{div} \boldsymbol{A} \mathrm{d}V,$$

则，利用 $\mathrm{div}\boldsymbol{A} = \boldsymbol{a} \cdot \mathrm{grad}\varphi$，我们得到

$$\int \boldsymbol{a}\varphi \cdot \mathrm{d}f = \boldsymbol{a} \cdot \int \mathrm{grad}\varphi \mathrm{d}V,$$

$$\sum_k a_k \int \varphi \cos(\widehat{N, x_k}) \mathrm{d}f = \sum_k a_k \int \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} \mathrm{d}V,$$

$$\int \varphi \cos(\widehat{N, x_k}) \mathrm{d}f = \int \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} \mathrm{d}V.$$

---

① 参见图 24.2．

② 英译本中下面几个式子中的余弦函数为 $\cos(N, \hat{x})$，可能印刷有误。——中译者注

以 T_{ik} 代替 φ，并令 F 代表闭合曲面，则由[24.1]式我们得到

$$\int\sum_k \frac{\partial T_{ik}}{\partial x_k} dV + \frac{d}{dt}\int \rho \bar{v}_i dV = 0,$$

式中

$$\rho = nm.$$

从而

$$\frac{d}{dt}(\rho \bar{v}_i) = -\sum_k \frac{\partial T_{ik}}{\partial x_k} \qquad \text{（流体动力学方程）。}$$

对于稳定情况，由此方程，或同样地由[24.1]式，我们得到[A-12]

$$p_{ik} = T_{ik} \qquad \text{（与位置无关），}$$

在各向同性速度分布的情况中，我们有

$$p_{ik} = \delta_{ik} p \quad \text{和} \quad \overline{v_i v_k} = \delta_{ik}(\overline{v^2}/3);$$

所以

$$p = \frac{1}{3} nm \overline{v^2}.$$

单个分子的动能为 $E_{kin} = \frac{1}{2} mv^2$，而全部分子的动能为

$$U = \frac{1}{2} mn \overline{v^2}; \quad \text{所以}$$

$$p = 2U/3.$$

若 v 为摩尔体积，而 L 为阿伏伽德罗数，则 $L = nv$，于是我们得到

$$pv = \frac{2}{3} L \bar{E}_{kin},$$

式中 $\bar{E}_{kin}$ 为分子的平均动能①．根据玻意耳定律，有 $pv = RT$；由此得到

$$\bar{E}_{kin} = \frac{1}{2} m\overline{v^2} = \frac{3R}{2L} T = \frac{3}{2} kT,$$

① 这句话是中译者所加。——中译者注

式中 $k=R/L$ 为玻耳兹曼常数. 因此平均动能为温度的函数. 在此我们能提出下述重要的新假设：在热力学平衡时两分子的平均动能彼此相等. 在热能完全由动能组成的假设下，我们得到比热为

$$c_V=\frac{3}{2}R\sim 3\frac{\text{卡}}{\text{摩尔}}①.$$

第二个假设并非普遍有效. 它只对单原子气体成立(稀有气体,金属蒸汽). 对于多原子气体，$c_V>3R/2$. 这意味着热能并非完全由动能所组成. 严格地说，这些论述已超出了气体分子运动论的范畴. 因为有三个与平移运动相关的自由度,而且在此情况(单原子气体)中的动能为 $\bar{E}_{\text{kin}}=3kT/2$,所以假定每个自由度的动能② 为 $kT/2$. 在多原子气体的情况中,除平动能外,还必须考虑转动能.

单原子气体：$f=3$，$c_V=3R/2$，$\varkappa=1.66$;

双原子气体：$f=5$，$c_V=5R/2$，$\varkappa=1.40$;

三原子气体：$f=6$，$c_V=3R$，$\varkappa=1.33$.

量 $\varkappa$ 由下列诸关系式来计算：

$$c_V=\frac{f}{2}R,\quad c_p-c_V=R,\quad \varkappa=\frac{c_p}{c_V}=1+\frac{R}{c_V}=\frac{f+2}{f}.$$

困难在于自由度数的确定. (详见统计力学讲义.)

一个气体分子的平均速率③ $\bar{v}=\sqrt{\overline{v^2}}$ 之值具有声速 V 的数量级：

$$V=\sqrt{\varkappa\frac{p}{\rho}}=\sqrt{\varkappa\frac{RT}{M}}.$$

由

$$\frac{m}{2}\overline{v^2}=\frac{3}{2}kT,$$

---

① 此处单位从原文,正确的应为卡/摩尔·开尔文. ——中译本编注

② 实为平均动能。——中译者注

③ 原文如此,不妥。应为方均根速率,通常以 v_s 表示,以与平均速率 $\bar{v}$ 相区别. 下文同此。——中译者注

得

$$\bar{v}=\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{3\frac{RT}{M}}=\sqrt{\frac{3}{\varkappa}}V.$$

§ 25. 速度分布

速度分布的严格推导是从考虑各个分子或原子的碰撞着手的. 在各向同性速度分布的情况中, 我们有

$$f(v_1, v_2, v_3)\mathrm{d}^3v=f(v^2)\mathrm{d}^3v=f(v^2)v^2\mathrm{d}v\mathrm{d}\Omega,$$

式中 $v^2=v_1^2+v_2^2+v_3^2$, 而 $\mathrm{d}\Omega$ 为立体角元 (在极坐标[①] 中 $\mathrm{d}^3v=v^2\mathrm{d}v\mathrm{d}\Omega$.) 麦克斯韦假设, 速度的任一分量的分布与其他分量无关. 所以, 他令 $f(v^2)=g(v_1)g(v_2)g(v_3)$. 这样来引入函数 $\psi(v_i)$ 和 $\varphi(v^2)$, 使得

$$\ln g(v_i)=\psi(v_i), \quad i=1, 2, 3$$

和

$$\ln f(v^2)=\varphi(v^2),$$

则我们得到函数方程

$$\varphi(v^2)=\varphi(v_1^2+v_2^2+v_3^2)=\psi(v_1)+\psi(v_2)+\psi(v_3).$$

只当 $\varphi(v^2)$ 和 $\psi(v_i)$ 为 v_i^2 的线性函数, 即

$$\psi(v_i^2)=-\alpha v_i^2+\beta \quad 或 \quad g(v_i)=常数\times e^{-\alpha v_i^2},$$

上列函数方程才存在解. 由此得到

$$f(v^2)=常数\times e^{-\alpha(v_1^2+v_2^2+v_3^2)}=常数\times e^{-\alpha v^2}.$$

常数由归一化 $\int_v f\mathrm{d}v=1$ 确定. 由

$$\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\alpha v_i^2}\,\mathrm{d}v_i=\frac{1}{\sqrt{\alpha}}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-x^2}\mathrm{d}x=\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}},$$

得

$$f(v^2)=\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\alpha v^2}.$$

---

① 原文如此。实为速度空间的球坐标。——中译者注

现在 α 可由方均速度 $\overline{v_1^2}$ 来确定：按定义

$$\overline{v_1^2}=\frac{\int_{-\infty}^{+\infty}v_1^2e^{-\alpha v_1^2}\,\mathrm{d}v_1}{\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\alpha v_1^2}\,\mathrm{d}v_1}=\frac{\frac{1}{2\alpha}\int_{-\infty}^{+\infty}v_1(2\alpha v_1e^{-\alpha v_1^2})\,\mathrm{d}v_1}{\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\alpha v_1^2}\,\mathrm{d}v_1}=\frac{1}{2\alpha};$$

但因 $\overline{v_1^2}=kT/m$，于是有

$$\alpha=\frac{m}{2kT}.$$

最后，我们得到各向同性速度分布函数为

$$f(v^2)\,\mathrm{d}^3v=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\left(\frac{m}{2kT}\right)v^2}\,\mathrm{d}^3v.$$

一个分子具有速率 v 的几率为

$$w(v)\,\mathrm{d}v=\int_{\Omega}f(v^2)\,\mathrm{d}^3v=\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\alpha v^2}v^2\mathrm{d}v\int_{\Omega}\mathrm{d}\Omega$$

$$=4\pi\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}v^2e^{-\alpha v^2}\mathrm{d}v=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}v^2e^{-\frac{m}{2kT}v^2}\mathrm{d}v.$$

此式给出图 25.1 所示的速度分布．最可几速率由关系式

$$\mathrm{d}w(v)/\mathrm{d}v=0$$

求出：

$$1-\alpha v_M^2=0$$

或

$$v_M=\frac{1}{\sqrt{\alpha}}.$$

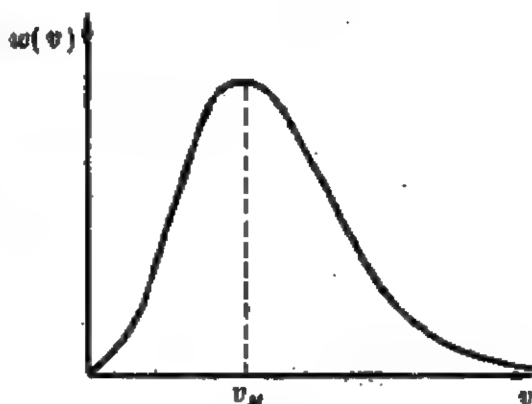


图 25.1　麦克斯韦速度分布

因为方均速率为 $\overline{v^2}=\sum_i\overline{v_i^2}=3/(2\alpha)$，于是我们得到 $v_M=(2\overline{v^2}/3)^{\frac{1}{2}}$.

平均速率 $\bar{v}$ 由下式定义：

$$\bar{v}=\int_0^{\infty}vw(v)\,\mathrm{d}v=4\pi\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^{\infty}v^3e^{-\alpha v^2}\mathrm{d}v.$$

经过两次分部积分后，我们得到$\bar{v}=2(\alpha\pi)^{-\frac{1}{2}}$. 所以

$$\bar{v}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}v_M=\sqrt{\frac{8}{3\pi}\overline{v^2}}.$$

现在我们来计算在x方向通过单位表面积的分子流J. 就一个任意各向同性的速度分布来说，每秒通过单位面积的具有速率v的分子数为

$$nv_x f(v)\,\mathrm{d}^3v=nv_x f(v)v^2\mathrm{d}v\mathrm{d}\Omega,$$

式中$\mathrm{d}\Omega=2\pi\sin\theta\mathrm{d}\theta$. 所以

$$J=n\int_0^{\pi/2}\cos\theta 2\pi\sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{\infty}v^3f(v)\mathrm{d}v=\frac{n}{4}\bar{v}.$$

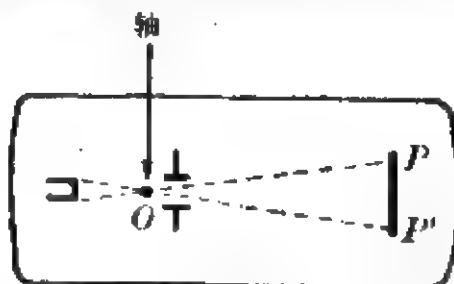


图 25.2 孔的线度小于自由程

麦克斯韦分布能用斯特恩实验来证明. 斯特恩在高度抽空的管子中产生一分子束。该分子束撞击屏上的P点. 现在若让管子相对于垂直于分子束的一个轴转动，则分子束由于科里奥利力而偏转，并撞击屏上的P'点而不再是P点了. 分子束的速度分布能由偏差$\overline{PP'}$来确定.

§ 26. 平均自由程和碰撞

我们设想气体由刚性球组成. 当一个分子的中心进入另一分子的相互作用范围内时，则两个分子就相互碰撞. 一个分子的相互作用范围是半径为$\sigma=2r$(分子半径的二倍)的球. 若我们取力心来代替刚性球，则能够以同样方式定义一个量σ; 在这种情况下该量是与速度有关的. 令$\boldsymbol{w}$为具有速度$\boldsymbol{v}$和$\boldsymbol{v}'$的两个碰撞分子的相对速度; $\boldsymbol{V}$为该二分子组成的系统的质心速度. 则在两个分子具有相同质量的假设下，我们有

$$w_k=v_k-v_k',\qquad k=1,2,3$$

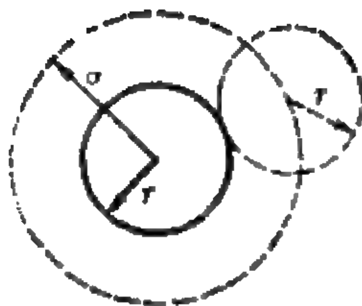


图 26.1

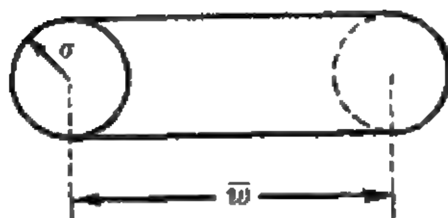


图 26.2

和

$$V_k=\frac{1}{2}(v_k+v'_k).$$

因为位于图 26.2 所示的圆柱内的所有分子都与一给定的分子碰撞，所以每单位时间（1 秒）内的碰撞数 Z 为

$$Z=\pi\sigma^2\overline{w}n,$$

式中 $\overline{w}$ 为相对速率 w 的平均值. 分别具有速度 $\boldsymbol{v}$ 和 $\boldsymbol{v}'$ 的两个分子彼此碰撞的几率为

$$f(\boldsymbol{v},\boldsymbol{v}')\mathrm{d}^3v\mathrm{d}^3v'=f(v^2)\mathrm{d}^3vf(v'^2)\mathrm{d}^3v'$$

$$=\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^3e^{-\alpha(v^2+v'^2)}\mathrm{d}^3v\mathrm{d}^3v'.$$

若我们引入速度 $\boldsymbol{w}$ 和 $\boldsymbol{V}$ 来代替 $\boldsymbol{v}$ 和 $\boldsymbol{v}'$，则

$$v_k=V_k+\frac{1}{2}w_k,$$

$$v^2+v'^2=2V^2+\frac{1}{2}w^2,$$

$$v'_k=V_k-\frac{1}{2}w_k.$$

因为

$$\frac{\partial(V_k,w_k)}{\partial(v_k,v'_k)}=1,$$

所以我们有 $\mathrm{d}^3v\mathrm{d}^3v'=\mathrm{d}^3V\mathrm{d}^3w$. 从而,

$$f(\boldsymbol{V},\boldsymbol{w})\mathrm{d}^3V\mathrm{d}^3w=\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^3e^{-\alpha(2V^2+\frac{1}{2}w^2)}\mathrm{d}^3V\mathrm{d}^3w$$

和

$$f(w^2)\mathrm{d}^3w = 常数 \times e^{-\frac{\alpha}{2}w^2}\mathrm{d}^3w.$$

于是我们得到

$$\overline{w} = \frac{\int_0^\infty w^3 e^{-\frac{\alpha}{2}w^2}\mathrm{d}w}{\int_0^\infty w^2 e^{-\frac{\alpha}{2}w^2}\mathrm{d}w}.$$

由于

$$\overline{v} = \frac{\int_0^\infty v^3 e^{-\alpha v^2}\mathrm{d}v}{\int_0^\infty v^2 e^{-\alpha v^2}\mathrm{d}v},$$

因此通过简单变换 $w=\sqrt{2}\,v$, 我们得到

$$\overline{w} = \sqrt{2}\,\overline{v}.$$

若平均速率为 $\overline{v}$, 则碰撞数为

$$Z = n\pi\sqrt{2}\,\sigma^2\overline{v}.$$

在分子质量不同的情况中, 我们引入折合质量 μ:

$$\mu = \frac{mm'}{m+m'} \quad 或 \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{m'}.$$

则质心速度 V 为

$$V_k = \frac{mv_k + m'v'_k}{m+m'},$$

以及

$$w_k = v_k - v'_k.$$

于是,

$$\frac{m}{2}v^2 + \frac{m'}{2}v'^2 = \frac{1}{2}(m+m')V^2 + \frac{\mu}{2}w^2,$$

而且也有

$$\frac{\partial(V_k, w_k)}{\partial(v_k, v'_k)} = 1.$$

因此,

$$f(V,w)\mathrm{d}^3V\mathrm{d}^3w=\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^3 e^{-\frac{1}{kT}\left(\frac{m}{2}v^2+\frac{m'}{2}v'^2\right)}\mathrm{d}^3v\mathrm{d}^3v'$$

$$=\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^3 e^{-\frac{1}{kT}\left\{(m+m')\frac{V^2}{2}+\frac{\mu}{2}w^2\right\}}\mathrm{d}^3V\mathrm{d}^3w,$$

以及

$$f(w^2)\,\mathrm{d}^3w=\text{常数}\times e^{-\frac{1}{kT}\frac{\mu}{2}w^2}\,\mathrm{d}^3w=\text{常数}\times e^{-\frac{\mu}{m}\alpha w^2}\,\mathrm{d}^3w.$$

于是我们求得

$$\bar{w}=\sqrt{\frac{m}{\mu}}\bar{v}=\sqrt{\frac{m'}{\mu}}\overline{v'}.$$

我们若将一个分子未与其他分子碰撞而经过的距离定义为自由程,则我们求得平均自由程为

$$l=\frac{\text{距离}}{\text{每单位距离的碰撞数}}=\frac{\bar{v}t}{Zt}=\frac{\bar{v}}{Z}=\frac{1}{n\sigma^2\pi\sqrt{2}}.$$

量 $n\pi\sigma^2$ 等于每立方厘米中全部分子的碰撞截面之和.

苏瑟兰(Sutherland)首先讨论了下列情况下分子间的力: 各分子作为力心, 大间距时力心彼此吸引, 而小间距时力心彼此相斥. 他求得一个分子的相互作用范围的有效半径为

$$\sigma_{\text{有效}}=\sigma_0\left(1+\frac{c}{T}\right),$$

式中 $c>0$. [参见 S. Chapman and T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases*(Cambridge, 1939).]

§ 27. 输运现象($d\gg l$)

输运现象包括内摩擦, 热传导和扩散. 它们被用来确定平均自由程 l. 在所有这些现象中, 某一量的梯度引起一种流. 在内摩擦的情况中, 宏观速度的梯度引起动量流. 在热传导的情况中, 热

流是由温度的梯度引起的．在扩散的情况中，浓度的梯度产生粒子流．所有这些现象都与一个积分方程相联系．(参见统计力学讲义．)

a．内摩擦(简单的特殊情况)

在两平行板间有一气体，而且使两板之一以速率 $\bar{c}$ 平行于另一板移动．令 $c_x(z)$ 为距离下板 z 处气体的宏观速度．唯象理论预示，$c_x(z)$ 随着 z 线性地变化．于是，

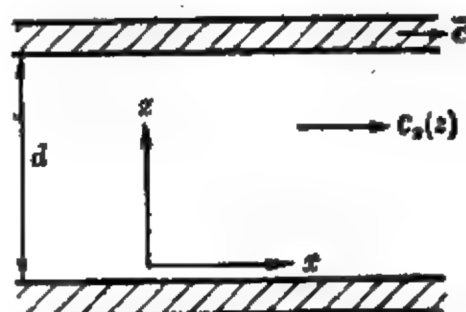


图 27.1

$$c_x(z)=Az=\bar{c}\frac{z}{d};$$

即

$$A=\frac{\bar{c}}{d}=\frac{\partial c_x}{\partial z}.$$

此外，这一理论也表明，沿上板产生一个与该板运动反向的切应力：

$$p_{xz}=-\eta\frac{\partial c_x}{\partial z}=-\eta\frac{\bar{c}}{d}.$$

在一般情况中，存在一应力张量①

① 关于表达式中的数值 2/3(这意味着不存在体粘滞度)，晚近曾反复地进行了实验核实和讨论。例如，参见：

1. S. M. Karim and L. Rosenhead, *Rev. Mod. Phys.* 24, 108—116 (1952).

2. 在 L. Rosenhead, *Proc. Roy. Soc.* A226, 1—69(1954)中有许多参考文献.

3. M. Konler, *Z. physik* 124, 757—771(1948).

4. C. Truesdell, *J. Rat. Mech. Anal.* 2, 644—741(1953).

对于单原子气体，最符合于 2/3 之值。

$$p_{ik}=-\eta\left\{\frac{\partial c_i}{\partial x_k}+\frac{\partial c_k}{\partial x_i}-\frac{2}{3}\delta_{ik}\sum_{\alpha=1}^{3}\frac{\partial c_\alpha}{\partial x_\alpha}\right\},\qquad i, k=1, 2, 3.$$

不难看出，这一张量的迹为零：

$$\sum_{\alpha=1}^{3}p_{\alpha\alpha}=0.$$

虽然严格的理论是非常复杂的，但有一个很简单的初级理论。在此我们将只讨论最简单的特殊情况。[关于输运过程的严格理论，参见 S. Chapman and T. G. Cowling, *Mathematical Theory of Non-uniform Gases* (Cambridge, 1939).] 我们将分子的运动分解为一个有序(宏观)运动和一个无序运动。令 $\boldsymbol{v}$ 为分子的速度，$\boldsymbol{c}$ 为气体的宏观速度，而 $\boldsymbol{u}$ 为分子的无序运动的速度。于是我们有

$$\boldsymbol{v}=\boldsymbol{u}+\boldsymbol{c}\quad 或\quad \boldsymbol{u}=\boldsymbol{v}-\boldsymbol{c}\quad 和\quad \overline{\boldsymbol{u}}=0$$

在我们的特殊坐标系中有

$$u_x=v_x-c_x,\quad u_y=v_y,\quad u_z=v_z.$$

令 F 为 $z=z^0$ 平面上的一个单位面积的面元。我们要计算每秒通过 F 所输运的动量。通过 F 所输运的分子流 J (§ 25) 为

$$J=\frac{n}{4}\overline{u}.$$

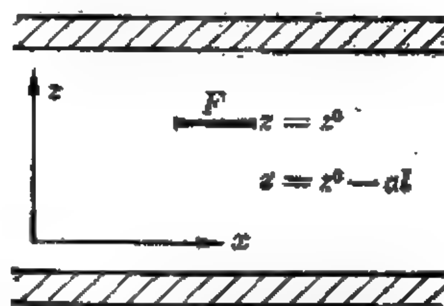


图 27.2

首先，我们考虑沿 $+z$ 方向通过 F 的那些分子。在我们的计算中只需假设：这些分子全部来自距 F 为 al 的一个薄层，而且它们已获得对应的宏观速度。(对我们来说，a 为一未定的因数，关于它的确定，需要对分子流中速度的畸变分布作严格的计算。)在薄层 $z=z^0-al$ 中，宏观速度为

$$(c_x)_{z=z^0-al}=c_x^0-al\frac{\partial c_x}{\partial z},$$

式中 $c_x^0=(c_x)_{z=z^0}$. 因此，分子流输运的动量为

$$Jm(c_x)_{z=z^0-al}=\frac{n}{4}m\bar{u}\left(c_x^0-al\frac{\partial c_x}{\partial z}\right).$$

从类似的考虑，我们得到沿 $-z$ 方向的分子流在 $z=z^0+al$ 薄层中的宏观速度①为

$$(c_x)_{z=z^0+al}=c_x^0+al\frac{\partial c_x}{\partial z},$$

而在 $-z$ 方向输运的动量为

$$\frac{n}{4}m\bar{u}\left(c_x^0+al\frac{\partial c_x}{\partial z}\right).$$

因此，沿 $+z$ 方向通过 F 的总动量为

$$-\frac{n}{2}m\bar{u}al\frac{\partial c_x}{\partial z}.$$

但它等于作用在 F 上的切应力

$$p_{zx}=-\frac{n}{2}m\bar{u}al\frac{\partial c_x}{\partial z}=-\eta\frac{\partial c_x}{\partial z};$$

由此得到

$$\eta=\frac{n}{2}m\bar{u}al.$$

因此，气体分子运动论能阐明内摩擦现象．诚然，由于存在严格的理论，上述结果只具有定性的价值．然而它的确表明，l 能由 η 来确定．因为自由程与 n 成反比，所以*η 与 n 无关*．若引入如下各量

$$\bar{u}=2/(\pi\alpha)^{\frac{1}{2}},\quad l=1/(n\sqrt{2}\pi\sigma^2)\quad 和\quad \alpha=m/(2kT),$$

则我们得到(M = 分子量)

$$\eta=\frac{\sqrt{kmT}}{\pi^{\frac{3}{2}}\sigma^2}a=\frac{\sqrt{RTM}}{\pi^{\frac{3}{2}}\sigma^2L}a.$$

---

① 此处英译本过简，不确切。这里有所补充。——中译者注

因为 a 与温度相关，所以不应根据字面而认为$\eta\sim\sqrt{T}$. 对于刚性球的情况，$a=0.998$; 即，a 接近于 1. 然而，这些公式都不局限于刚性球的情况.

b. 热传导

设在温度分别为 T_1 和 T_0 的两板间有某种气体. 所产生的热流 w 正比于温度的梯度

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}=\frac{T_1-T_0}{d}.$$



图 27.3

根据唯象理论有

$$w=-\varkappa\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z},$$

式中 $\varkappa$为热导率. 其他方面考虑如前. 由于 $c=0, v=u$, 所以我们得到

$$w=-\frac{1}{2}n\bar{v}a'l\ \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}z}\qquad (E=\text{每个分子的能量})$$

若我们引入量 c_V 作为每单位质量的比热①，则有

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}z}=mc_V\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z};$$

由此得到

$$\varkappa=\frac{1}{2}nm\bar{v}a'lc_V.$$

比较 $\varkappa$ 和 η 的表达式，我们得到

$$\varkappa=\frac{a'}{a}c_V\eta.$$

在刚性球的情况中，$a'/a=2.5$.

c. 扩散

每单位面积的粒子流由下式给出

① 原文如此。参见§7 中的中译者注及英译本评注[A-5]。——中译者注

$$i=-D\frac{\partial n}{\partial z},$$

式中D为扩散常数．用与上面的考虑相似的方式，我们得到

$$D=\frac{1}{2}a''\bar{u}l.$$

对于混合气体，有

$$D=a''\frac{1}{n}(n_1\bar{u}_1l_1+n_2\bar{u}_2l_2),$$

式中 $n=n_1+n_2$．

所有这些输运现象都与密度 ρ 无关．然而，在密度很低时唯象理论不成立．在以前的考虑中，我们曾暗中假定 $d\gg l$．然而，在板的邻近总存在厚度数量级为 l 的薄层，在该薄层中 $c_x(z)=\bar{c}z/d$ 不再成立．同样地，在此薄层中平均速度的计算也是不正确的．速度分布则如图 27.4 所示．于是，速度梯度的较好的近似为

$$\frac{\partial c_x}{\partial z}=\frac{\bar{c}}{d+2\gamma},$$

式中 $\gamma=\alpha l$，而 α 为一数值系数．因此 γ 正比于自由程．在内摩擦的情况中，切应力则为

$$p_{xz}=-\eta\frac{\bar{c}}{d+2\alpha l}.$$

对于在一个大气压下和 15°C 时的空气，$\alpha l\sim10^{-5}$ 厘米．类似地，在热传导的情况，我们必须写为

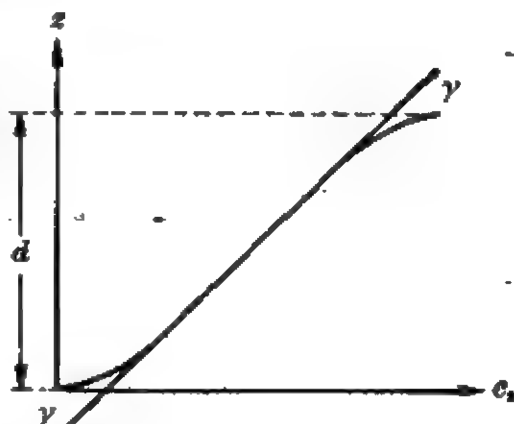


图 27.4

$$\frac{dT}{dz}=\frac{T_1-T_0}{d+2\alpha l}.$$

若$l\gg d$，则我们得到非常简单的结果．这时，实际上不需考虑粒子彼此间的碰撞；而只有粒子对壁的碰撞．这样的气体的表现如同辐射．只通过粒子与壁的碰撞而发生热交换．不再存在温度

梯度. 于是,

$$w=-\frac{\varkappa}{l}(T_1-T_0)\sim-a''c_V\rho\bar{u}(T_1-T_0).$$

热流正比于密度,但与两板的间距无关. 克努曾(Knudsen)作了这样的实验,为此需要很高的真空度和很精细的毛细管。

§ 28. 输运现象($l\gg d$)

a. 通过孔和细孔的扩散

设一充满气体的容积用壁隔成两部分. 壁上有一线度为数量级 d 的开口. 当 $d\gg l$ 和 $p_1=p_2$ 时,无质量流通过开口. 然而,若 $d\ll l$,则在

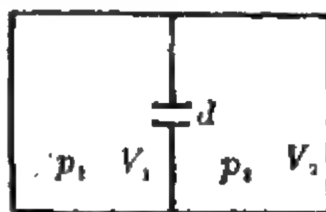


图 28.1

$$(n\bar{v})_1=(n\bar{v})_2$$

的条件下,不存在质量流. 因为 $\bar{v}\sim\sqrt{T}$ 和 $n\sim\rho$, 这一条件能被重新写成

$$\rho_1\sqrt{T_1}=\rho_2\sqrt{T_2};$$

或者,因为 $p\sim\rho T$,也可将它表示成

$$\frac{p_1}{\sqrt{T_1}}=\frac{p_2}{\sqrt{T_2}}\qquad\text{(不存在质量流的条件)}.$$

b. 低压时的热传导

让我们再来考虑具有不同温度 T 和 T' 的两块板的情况,但这里是两板的间距 $d\ll l$ 的情况. 在此,我们只需考虑分子与板的碰撞,而可忽略分子间的碰撞. 我们还必须作出关于板和碰撞分子间的能量交换的假设. 我们假设: 一分子与板碰撞后所具有的能量取决于该板的温度. 因此,分子用以撞击板的能量是无关紧要的. 这种理想情况称为"完全适应" (complete accommodation). 每单位时间离开板 (温度为 T) 的单位面积而具有速度分量 v_1 的分

子所占的分数为

$$v_1 f(v_1)\mathrm{d}v_1 = 常数 \times v_1 e^{-\alpha v_1^2}\mathrm{d}v_1.$$

由归一化$\int v_1 f(v_1)\mathrm{d}v_1 = 1$所确定的该常数值为 2α. 一分子以速度分量 v_1 离开温度为 T 的板的几率 $w(v_1)\mathrm{d}v_1$ 为

$$w(v_1)\mathrm{d}v_1 = 2\alpha v_1 e^{-\alpha v_1^2}\mathrm{d}v_1.$$

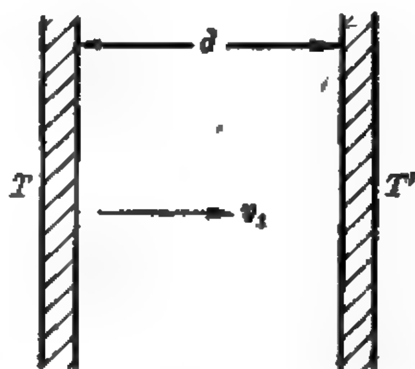


图 28.2

类似地，一分子以速度分量 v_1 离开温度为 T' 的板的几率 $w'(v_1)\mathrm{d}v_1$ 为

$$w'(v_1)\mathrm{d}v_1 = 2\alpha' v_1 e^{-\alpha' v_1^2}\mathrm{d}v_1.$$

具有速度分量 v_1 的一个分子在时间 d/v_1 内通过距离d. 计算这一时间的平均值，我们得到

$$\frac{1}{\nu} = \frac{1}{2}\left\{\int_0^\infty \frac{d}{v_1} w(v_1)\mathrm{d}v_1 + \int_0^\infty \frac{d}{v_1} w'(v_1)\mathrm{d}v_1\right\},$$

式中 $1/\nu$ 为一个分子通过距离 d 所需的平均时间. 因此 ν 为一个分子每秒通过距离 d 的次数. 于是我们可写成

$$\frac{1}{\nu} = d\left\{\int_0^\infty \alpha e^{-\alpha v_1^2}\mathrm{d}v_1 + \int_0^\infty \alpha' e^{-\alpha' v_1^2}\mathrm{d}v_1\right\} = \frac{d}{2}\sqrt{\pi}(\sqrt{\alpha}+\sqrt{\alpha'})$$

或

$$\nu = \frac{2}{d\sqrt{\pi}(\sqrt{\alpha}+\sqrt{\alpha'})}.$$

现在我们要计算由(T)向(T')方向发射的每一个分子的平均热输运。各速度分量的分布函数分别为

$$2\alpha v_1 e^{-\alpha v_1^2}\mathrm{d}v_1,\ \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha v_2^2}\mathrm{d}v_2 \text{ 和 } \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha v_3^2}\mathrm{d}v_3.$$

由于一个分子携带$\frac{1}{2}mv^2+\bar{E}_i$ 的能量，其中 $\bar{E}_i$ 为平均内能(转动

能)，因此我们得到每一发射的分子的平均热输运为

$$\int_{v_1=0}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\left[\frac{m}{2}(v_1^2+v_2^2+v_3^2)+\bar{E}_i\right]$$

$$\times 2\alpha v_1 e^{-\alpha v_1^2}dv_1\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)e^{-\alpha v_2^2}e^{-\alpha v_3^2}dv_2 dv_3.$$

计算中需利用下列积分公式:

$$\int_0^{\infty}2\alpha v_1^3 e^{-\alpha v_1^2}dv_1=\int_0^{\infty}2v_1 e^{-\alpha v_1^2}dv_1=\frac{1}{\alpha},$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}v_i^2 e^{-\alpha v_i^2}dv_i=\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{1}{2\alpha}.$$

这样，我们得到每一发射的分子的热输运之值为:

由(T)向(T')的方向，$\frac{m}{\alpha}+\bar{E}_i$;

由(T')向(T)的方向，$\frac{m}{\alpha'}+\bar{E}'_i$,

一个分子每秒通过距离 d 平均 ν 次，的确，$\nu/2$ 次由(T)向(T')，$\nu/2$ 次由(T')向(T). 所以，一个分子每秒由(T)向(T')输运的热量为

$$\frac{\nu}{2}\left(\frac{m}{\alpha}-\frac{m}{\alpha'}+\bar{E}_i-\bar{E}'_i\right).$$

由于两板间对应于每板的单位面积有 nd 个分子，所以每秒每单位面积输运的热量为

$$\Delta w=dn\frac{\nu}{2}\left(\frac{m}{\alpha}-\frac{m}{\alpha'}+\bar{E}_i-\bar{E}'_i\right)$$

$$=\frac{n}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{\sqrt{\alpha}+\sqrt{\alpha'}}\left(\frac{m}{\alpha}-\frac{m}{\alpha'}+\bar{E}_i-\bar{E}'_i\right).$$

如前节末已指出的，两板的间距已消失.

因为 $\bar{E}_{\rm kin}=m\overline{v^2}/2$ 和 $\overline{v_k^2}=1/2\alpha\rightarrow\overline{v^2}=3/2\alpha$，是故

$$\frac{m}{\alpha}=\frac{4}{3}\bar{E}_{\rm kin}.$$

因此，我们可写成

$$\Delta w=\frac{n}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{\sqrt{\alpha}+\sqrt{\alpha'}}\left\{\left[\frac{4}{3}\bar{E}_{\mathrm{kin}}+\bar{E}_i\right]-\left[\frac{4}{3}\bar{E}'_{\mathrm{kin}}+\bar{E}'_i\right]\right\}$$

或

$$\Delta w=\frac{n}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{\sqrt{\alpha}+\sqrt{\alpha'}}\left[\frac{4}{3}\frac{\mathrm{d}\bar{E}_{\mathrm{kin}}}{\mathrm{d}T}+\frac{\mathrm{d}\bar{E}_i}{\mathrm{d}T}\right](T-T').$$

我们定义

$$c_V=\frac{1}{m}\left[\frac{\mathrm{d}\bar{E}_{\mathrm{kin}}}{\mathrm{d}T}+\frac{\mathrm{d}\bar{E}_i}{\mathrm{d}T}\right]$$

为每单位质量的比热①．根据热力学，关于摩尔热容，我们有

$$c_p-c_V=R;$$

所以，关于比热则有

$$c_p-c_V=\frac{R}{M}=\frac{k}{m}=\frac{2}{3m}\frac{\mathrm{d}\bar{E}_{\mathrm{kin}}}{\mathrm{d}T}.$$

因此，

$$c_p+c_V=\frac{2}{m}\left[\frac{4}{3}\frac{\mathrm{d}\bar{E}_{\mathrm{kin}}}{\mathrm{d}T}+\frac{\mathrm{d}\bar{E}_i}{\mathrm{d}T}\right],$$

并有

$$\Delta w=\frac{nm}{2\sqrt{\pi}}\frac{1}{\sqrt{\alpha}+\sqrt{\alpha'}}(c_p+c_V)(T-T').$$

由于

$$nm=\rho \quad 和 \quad \alpha=\frac{m}{2kT}=\frac{M}{2RT}=\frac{M}{2pv}=\frac{\rho}{2p},$$

我们有②

$$\Delta w=\frac{\rho}{2\sqrt{\pi}}\frac{1}{\sqrt{\alpha}+\sqrt{\alpha'}}(c_p+c_V)(T-T')$$

---

① 参见§7中的中译者注及英译本评注[A-5]。——中译者注

② 关于普遍情况，参见 H. A. Lorentz, *Lectures on Theoretical Physics*, Vol. I: *Kinetical Problems* (Macmillan, London, 1927).

$$\sim\frac{\rho}{2\sqrt{\pi}}\frac{1}{2\sqrt{\alpha}}(c_p+c_V)(T-T')$$

$$\Delta w=\sqrt{\frac{p\rho}{8\pi}}(c_p+c_V)(T-T').$$

c. 低压时通过管的流动

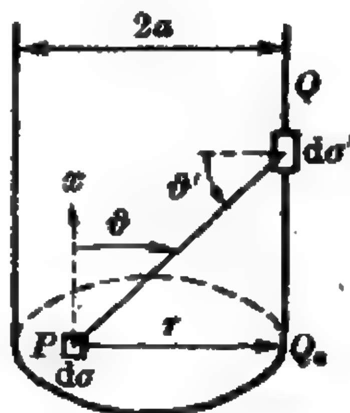


图 28.3

再令 $l\gg a$，以便能将粒子的运动看作辐射．面元 $d\sigma$ 向 Q 辐射[A-13]：

$$A_P\cos\theta d\sigma d\Omega,$$

其中 $d\Omega=\sin\theta d\theta d\varphi$．因此，$d\sigma$ 向上辐射：

$$A_P\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi/2}\sin\theta\cos\theta d\theta d\sigma=A_P\pi d\sigma.$$

$d\sigma$ 上单位面积的辐射为 $A_P\pi$，它必定等于在 x 方向每单位面积的分子流，即

$$A_P\pi=\frac{n}{4}\bar{v}.$$

因为

$$\bar{v}=\sqrt{\frac{8}{3\pi}\overline{v^2}}\quad 和\quad \overline{v^2}=\frac{3}{2\alpha}=\frac{3p}{\rho}=\frac{3p}{nm},$$

是故

$$A_P=\frac{p}{m\pi}\sqrt{\frac{3}{2\pi\overline{v^2}}}.$$

这里，如在光度学中一样[A-13]，

$$A_Q\cos\theta d\sigma d\Omega=A_Q\cos\theta' d\sigma' d\Omega'$$

也适用于两个面元的互辐照．然而，

$$A_Q=A_P-\overline{QQ_0}\frac{dA_P}{dx};$$

并因 $\overline{QQ_0}=\overline{PQ}\cos\theta=r\cot\theta$，所以

$$A_Q = A_P - r\cot\theta\,\frac{\mathrm{d}A_P}{\mathrm{d}x}.$$

因此，从 Q 向 P 的辐射为[A-13]

$$A_Q\cos\theta\mathrm{d}\sigma\mathrm{d}\Omega = A_P\cos\theta\mathrm{d}\sigma\mathrm{d}\Omega - r\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}\mathrm{d}\sigma\mathrm{d}\Omega\frac{\mathrm{d}A_P}{\mathrm{d}x}$$

$$= \left\{A_P\cos\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi - r\cos^2\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\,\frac{\mathrm{d}A_P}{\mathrm{d}x}\right\}\mathrm{d}\sigma.$$

对 Ω 积分，得[A-13]

$$-\frac{\mathrm{d}A_P}{\mathrm{d}x}\,\frac{\pi}{2}\mathrm{d}\sigma\int_0^{2\pi} r\mathrm{d}\varphi\,;$$

再对截面积分，给出流

$$J = -\frac{\mathrm{d}A_P}{\mathrm{d}x}\,\frac{\pi}{2}\int_\sigma \mathrm{d}\sigma\int_0^{2\pi} r\mathrm{d}\varphi.$$

若截面是球面对称的，则得到

$$\int_\sigma \mathrm{d}\sigma\int_0^{2\pi} r\mathrm{d}\varphi = \frac{16}{3}\pi a^3,$$

从而，

$$J = -\frac{\mathrm{d}A_P}{\mathrm{d}x}\,\frac{8\pi^2}{3}a^3 = -\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}\frac{8a^3}{3m}\sqrt{\frac{3\pi}{2v^2}}.$$

关于质量流 J_m，我们得到

$$J_m = -\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}\,\frac{8a^3}{3}\sqrt{\frac{3\pi}{2v^2}}.$$

将这一公式与泊肃叶公式

$$J_p = \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}\,\frac{\pi}{8}\,\frac{a^4\rho}{\eta}$$

对比，则得 $$\frac{J_m}{J_p} = 常数\times\frac{l}{a}.$$

§ 29. 维里的概念

令力 $\mathbf{K}_i$ 作用于质量为 m_i 的粒子上。对于任意数目的粒子，我们定义

$$w=\sum_i \boldsymbol{x}_i\cdot\mathbf{K}_i$$

为维里。若$\sum_i \mathbf{K}_i=0$，则选取哪一点作为坐标的原点是无关紧要的①．因为$\boldsymbol{K}_i=m_i\ddot{\boldsymbol{x}}_i$，以及

$$m_i\boldsymbol{x}_i\cdot\ddot{\boldsymbol{x}}_i=m_i\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\boldsymbol{x}_i\cdot\dot{\boldsymbol{x}}_i)-m_i\dot{\boldsymbol{x}}_i^2$$

所以

$$w=\sum_i m_i\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\boldsymbol{x}_i\cdot\dot{\boldsymbol{x}}_i)-\sum_i m_i\dot{\boldsymbol{x}}_i^2.$$

因为全微分的时间平均和统计平均都等于零，所以，只要$\boldsymbol{x}$和$\dot{\boldsymbol{x}}$总是有限的，我们就有

$$\overline{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\boldsymbol{x}_i\cdot\dot{\boldsymbol{x}}_i)}=0.$$

从而，

$$w=-\sum_i m_i\dot{\boldsymbol{x}}_i^2$$

或

$$w+\sum_i m_i\boldsymbol{v}_i^2=0\qquad（维里定理）.$$

§ 30. 应用

a. 理想气体

在盛于容积V中的理想气体情形，$\boldsymbol{x}$和$\dot{\boldsymbol{x}}$总是有限的．对于每摩尔，有

$$\sum_i m_i\boldsymbol{v}_i^2=2\bar{E}_{\mathrm{kin}}=3RT.$$

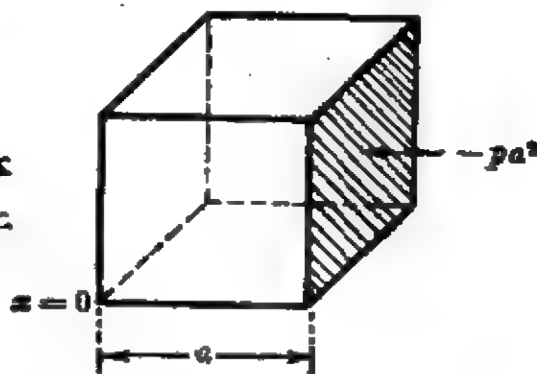


图 30.1

① 德文原本中，这句话前面尚有一短语"根据质心定理"．——中译者注

若假定力作用于分子之间，则这一表达式仍然成立．在立方体的情况中，压力的维里是

$$w=-3pv.$$

这一关系式对所有形状的容积都成立．对于立方体，作用在一个面上的力为

$$K=-pa^2.$$

然而，由于在其中三个面上 $\boldsymbol{x}\cdot\mathbf{K}=aK$，而在另外三个面上 $\boldsymbol{x}\cdot\mathbf{K}=0$，所以

$$w=-3pa^3=-3pv.$$

对于一个任意形状的容积，可应用高斯定理来计算维里：

$$w=-p\oint_{\text{面}}\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{n}\mathrm{d}f=-p\int_v(\mathrm{div}\boldsymbol{x})\mathrm{d}v=-3p\int_v\mathrm{d}v=-3pv.$$

若不需要考虑其他力，则对于每摩尔有

$$-3pv+3RT=0\quad\text{或}\quad pv=RT;$$

即，我们恰好得到理想气体方程．

b．实际气体（对理想气体方程的修正）

设分子间存在作用力．令这有心力的势为 $U(r)$，并标准化成 $U(\infty)=0$．于是，对于 $r>\sigma$（σ 仍为相互作用球的半径），两分子间的力 $\mathbf{K}_r$ 为

$$\mathbf{K}_r=-\mathrm{grad}U(r)=-\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}\frac{\boldsymbol{x}}{r},$$

式中

$$r=|\boldsymbol{x}|\quad\text{和}\quad\boldsymbol{x}=\boldsymbol{x}_1-\boldsymbol{x}_2.$$

对于 $r<\sigma$，我们可令 $U(r)|_{r<\sigma}=\infty$。于是，一对分子的维里为

$$\boldsymbol{x}\cdot\mathbf{K}_r=-\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}\frac{\boldsymbol{x}}{r}\cdot\boldsymbol{x}=-\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}r.$$

为了求得一分子与所有其他分子相互作用的维里，我们必须从 σ 至 ∞ 进行积分．体积元为 $4\pi r^2dr$，而且每立方厘米有 L/v 个分

子. (L 为阿伏伽德罗数，而 v 为摩尔体积.)其结果为

$$-\frac{L}{v}\int_{\sigma}^{\infty}\frac{dU}{dr}r4\pi r^2 dr.$$

在求这个结果时，我们曾假定分子间只成对地相互作用；即，不应存在多体力，因每摩尔有 L 个分子，于是，我们得到每摩尔的维里为

$$w=-\frac{L^2}{2v}\int_{\sigma}^{\infty}\frac{dU}{dr}4\pi r^3 dr.$$

因数 1/2 的出现是由于我们曾对每一对分子计入了两次. 通过分部积分，我们得到

$$w=\frac{2\pi L^2}{v}3\int_{\sigma}^{\infty}U(r)r^2 dr+\frac{2\pi L^2}{v}\sigma^3 U(\sigma).$$

引入缩写

$$w'=\frac{2\pi L^2}{v}\sigma^3 U(\sigma) \text{ 和 } a=-2\pi L^2\int_{\sigma}^{\infty}U(r)r^2 dr,$$

于是我们得到

$$w=w'-\frac{3a}{v}.$$

c. 碰撞力的维里

两分子每次碰撞的动量变化对维里的贡献为 $2\sigma m w_N$，其中 w 为碰撞分子的相对速度. 因为，对于一给定的矢量 w，每秒有 $\pi\sigma^2 w_N\ n$ 个分子与一给定的分子碰撞，所以每一分子的维里为

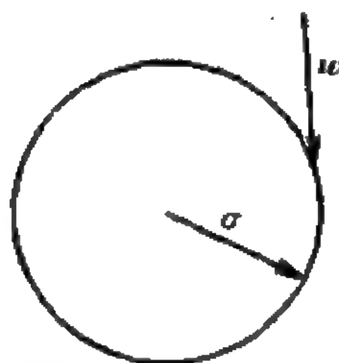


图 30.2

$$2\sigma m w_N n\pi\sigma^2 w_N$$

其时间平均值为

$$2\pi n\sigma^3 m\overline{w_N^2}.$$

因为 $m\overline{w_N^2}=2kT$，所以每摩尔的维里为

$$w=\frac{L}{2}4\pi\sigma^3 nkT=2\pi\sigma^3 nRT \quad (L/2\text{ 个分子对}).$$

将 $n=L/v$ 代入 这一关系式，我们有

$$w=2\pi\sigma^3\frac{L}{v}RT=\frac{3b}{v}RT,$$

式中 $b=2\pi\sigma^3 L/3$ 等于一摩尔体积中所有相互作用范围的总体积之半.

d. **广义气压计公式**

设势 $U(r)$ 能表示为

$$U(r)=\frac{L}{v}e^{-\frac{u(r)}{kT}}.$$

则

$$w=-\frac{L}{2}\int_0^\infty U(r)\frac{\mathrm{d}u(r)}{\mathrm{d}r}4\pi r^3\mathrm{d}r$$

$$=-\frac{2\pi L^2}{v}\int_0^\infty\frac{\mathrm{d}u(r)}{\mathrm{d}r}e^{-\frac{u(r)}{kT}}r^3\mathrm{d}r.$$

实行分部积分，我们得到

$$w=\frac{2\pi L^2 kT}{v}\int_0^\infty r^3\mathrm{d}[e^{-\frac{u(r)}{kT}}-1]$$

$$=\frac{2\pi L^2 kT}{v}\left\{\left[r^3\left(e^{-\frac{u(r)}{kT}}-1\right)\right]_{r=0}^{r=\infty}-3\int_0^\infty r^2\left[e^{-\frac{u(r)}{kT}}-1\right]\mathrm{d}r\right\}.$$

定义

$$A(T)=2\pi L^2 kT\int_0^\infty r^2[e^{-\frac{u(r)}{kT}}-1]\mathrm{d}r,$$

则可写成

$$w=-3\frac{A(T)}{v}.$$

由此，我们得到物态方程为

$$3RT-3pv-3\frac{A(T)}{v}=0,$$

或

$$\left[p+\frac{A(T)}{v^2}\right]v=RT,\ p=\frac{RT}{v}-\frac{A(T)}{v^2}.$$

势 $U(r)$ 具有如图 30.3 所示的形式，并满足边界条件 $U(r)|_{r=\sigma}=\infty$ 和 $U(r)|_{r\to\infty}=0$. 这些条件意味着

$$(e^{-\frac{u(r)}{kT}}-1)\sim-\frac{u(r)}{kT},\ (r\gg\sigma),$$

和

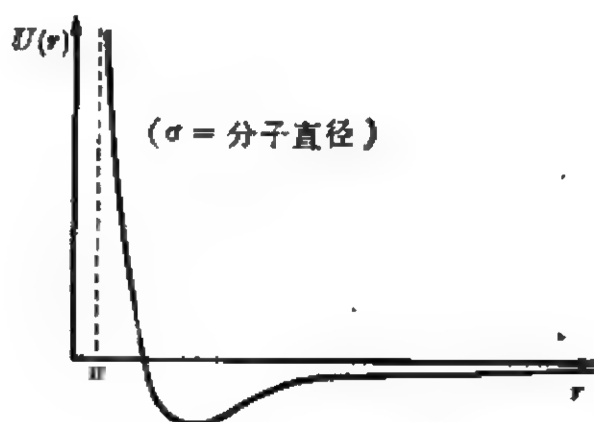


图 30.3

$$(e^{-\frac{u(r)}{kT}}-1)\sim-1,\quad (r\ll\sigma).$$

我们曾定义

$$A(T)=-2\pi L^2kT\int_0^\sigma r^2\mathrm{d}r-2\pi L^2\int_\sigma^\infty r^2u(r)\mathrm{d}r;$$

若我们再定义

$$a=-2\pi L^2\int_\sigma^\infty r^2u(r)\mathrm{d}r \text{ 和 } b=\frac{2\pi\sigma^3}{3}L,$$

则我们能写成 $A(T)=a-bRT$, 因此，我们有

$$p+\frac{a}{v^2}=\frac{RT}{v}+\frac{bRT}{v^2}=\frac{RT}{v}\left(1+\frac{b}{v}\right),$$

它是范德瓦耳斯方程

$$p+\frac{a}{v^2}=\frac{RT}{v-b}=\frac{RT}{v}\left[1+\frac{b}{v}+\left(\frac{b}{v}\right)^2+\cdots\right]$$

的一个近似。从经验上我们知道 $a>0$；即，$r\gg\sigma$ 时，有 $U(r)<0$，这意味着分子间相吸引。能够从这些公式以及关于自由程的公式估计相互作用球的半径 σ。

补充书目

热力学

O. SACKUR, *Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik* (Berlin, 1928).

G. W. LEWIS and M. RANDALL, *Thermodynamics* (K. S. Pitzer and L. Brewer 修订) (McGraw-Hill, New York, 1961).

J. D. VAN DER WAALS, *Lehrbuch der Thermodynamik in ihrer Anwendung auf das Gleichgewicht von Systemen mit gasförmig-flüssigen Phasen* (Rh. Kohnstamm 在阿姆斯特丹编辑的讲课笔记, 1908—1912).

W. H. SCHOTTKY, *Thermodynamik* (Berlin, 1929).

J. W. GIBBS, *The Collected Works of J. Willard Gibbs*, Vol. I: Thermodynamics (Yale University Press, New Haven, 1928).

M. PLANCK, *Vorlesungen über Thermodynamik* (Verlag von Veit & Comp., Leipzig, 1913).

P. S. EPSTEIN, *Textbook of Thermodynamics* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1937).

R. J. E. CLAUSIUS, *The Mechanical Theory of Heat* (Macmillan and Co., London, 1879).

H. A. LORENTZ, HELMHOLTZ 和 KIRCHHOFF 关于理论物理学的讲演.

气体分子运动论

O. E. MEYER, *Die Kinetische Theorie der Gase* (Maruschke und Berendt, Breslau, 1877; second edition, 1899).

L. BOLTZMANN, *Vorlesungen über Gastheorie* (Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, 1895).

A. KRÖNIG, *Grundzüge einer Theorie der Gase* (Berlin, 1856).

R. J. E. CLAUSIUS, 多种著作,

J. C. MAXWELL, *Theory of Heat* (Longmans, Green, and Co., London, 1902).

J. JEANS, *An Introduction to the Kinetic Theory of Gases* (University Press, Cambridge, 1940).

E. H. KENNARD, *Kinetic Theory of Gases* (McGraw-Hill, New York, 1938).

H. A. LORENTZ, *Lectures on Theoretical Physics*, Vol. I: Kinetical Problems (Macmillan & Co., Ltd., London, 1927).

S. CHAPMAN and T. G. COWLING, *Mathematical Theory of Non-uniform Gases* (University Press, Cambridge, 1952).

也参见 MÜLLER-POUILLET 和 HERZFELD 的著作。

附录　英译本主编评注

[A-1](§2)．这里的意思是，与另一具有固定温度的系统(热库)接触时的热力学平衡。

[A-2](§2, §4, §10, §11, §12)。实际上，有 n 个也可写成

$$y_i=y_i(x_1, x_2, \cdots, x_n, t)$$

的关系式(物态方程)。此外，这里 $t\equiv x_{n+1}=$ 常数。在 §11 中给出 $n=2$ 的一个例子：从每一子系的物态方程求解 t，得出 $F(p, V, \bar{p}, \bar{V})\equiv t(p, V)-\bar{t}(\bar{p}, \bar{V})=0$。

[A-3](§2, §9)。通过与具有不同温度 t_1 和 t_2 的两个热库的交替接触观察温度 t 的变化，来测验 t_1 和 t_2 之间标度的单调性，但 t_1-t_2 的符号并未确定；实际上，根据热力学第二定律，这一符号规定热流的方向。

[A-4](§7)．这里意味着[7.2]式是在 p_0 时获得的。

[A-5](§7, §12, §13)。下文中应该认为是关于1摩尔物质的量，或，如在§3中，是关于1克物质的量。

[A-6](§9, §11)。热力学温标只被确定到不超过一任意符号的因数，选取正符号是一种传统。在此传统中，负温度是罕见的，尽管不是不可思议的，如由庞德和玻赛尔(Purcell)的论文(Phys. Rev. 81, 279(1951)，关于磁粒子数反转)和§9引证的冉赛(Ramsey)的论文所表明的。

[A-7](§9)。由于循环与温度为 T_0 的热库的耦合只是人为的(甚至不是必要的)设计，所以，实际上，$Q_0=0$ 是推定的。

[A-8](§9, §11)。§9中证明了闭合系的熵不能减少。而这里对热力学温度的符号的任意性(参见[A-6])作了暗示。

[A-9](§11)。这应理解为准静(态)绝热的。因为只有在这种情况中，δW 中的 y_k 才是 $x_1, x_2, \cdots, x_n, t$ 的完全定义的函数。注意，这里和§9中都假设在态空间中的任意两点1, 2间至少存在一条准静(态)路径。

[A-10](§13)。能够根据自由能来确定稳定的等温线，而无须利用这些非稳态[例如，参见 K. Huang, *Statistical Mechanics* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963)，图2.11]。

[A-11] (§ 17)。从这里至 § 17 末这部分内容是在泡利于 1958 年所写的手稿的德文第二版内增添的，并作为泡利为纪念 J. Ackeret 而发表的论文(Z. angew. Math. Phys. 96, 490 (1958))的基础。这篇论文由于是泡利最后发表的著作，特别值得注意[参见 M. Fierz 和 V. F. Weisskopf 合编的 *Theoretical Physics in the Twentieth Century, a Memorial Volume to Wolfgang Pauli* (Interscience Publishers, Inc., New York, 1960)以及 R. Kronig 和 V. F. Weisskopf 合编的 *Collected Scientific Papers by Wolfgang Pauli* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964)两书中由 C. P. 安兹编纂的"W. 泡利著作目录"]。同时曾插入 § 17, § 19 的脚注。

[A-12](§ 24)。实际上，在稳定条件下，对平行于且无限靠近于壁W的面 F，由[24.1]式得到这一结果。

[A-13] (§ 28)。这里 $d\Omega$ 和 $d\Omega'$ 分别为面元 $d\sigma'$ 和 $d\sigma$ 从 P 和 Q 来看时所张的立体角元，即，$(\overline{PQ})^2 d\Omega = \cos\theta' d\sigma'$, $(\overline{PQ})^2 d\Omega' = \cos\theta d\sigma$。[这与本讲义第二卷《光学和电子论》§ 4(光度学)中的情况相同。]按定义，从 Q 到 P 的辐射为

$A_Q \cos\theta' d\sigma' d\Omega'$。在 § 28c 末尾对这个量是追及整个立体角 Ω 求积的，而不象在 § 28c 开头只对上半立体角求积。因此，对 $A_P \cos\theta \sin\theta d\theta d\varphi d\sigma$ 的积分为零。

索　引

(汉-英)

二　划

三　划

四　划

五　划

六 划

七 划

八 划

九　划

十　划

十一 划

十二 划

十三 划

十 四 划

十 五 划

十 六 划